

ZINC PHOSPHATE COMPOSITE TREATED STEEL PANEL

Publication number: JP2001179874

Publication date: 2001-07-03

Inventor: URATA KAZUYA; KUBOTA TAKAHIRO; MIYOSHI
TATSUYA; YAMASHITA MASAOKI

Applicant: NIPPON KOKAN KK

Classification:

- International: B05D7/14; B32B15/08; C23C22/00; C23C22/18;
C23C22/22; B05D7/14; B32B15/08; C23C22/00;
C23C22/05; (IPC1-7): B32B15/08; B05D7/14;
C23C22/00

- European:

Application number: JP19990374905 19991228

Priority number(s): JP19990374905 19991228

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001179874

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an environment compatible chromium-free surface treated steel panel excellent in corrosion resistance, powdering resistance, lubricity, paint adhesion and weldability. SOLUTION: A zinc phosphate composite treated steel panel excellent in corrosion resistance, powdering resistance, lubricity and paint adhesion is obtained by providing a zinc phosphate composite film layer containing at least one element selected from nickel, manganese and magnesium on the surface of a galvanized steel panel in a deposition amount of 0.3-2.5 g/m² as a first layer and providing an organic film based on an organic resin on the film layer as a second layer. Which is an epoxy type resin wherein 5-80 parts by weight (solid) of a polyisocyanate compound having at least two isocyanate groups in one molecule thereof is compounded with 100 parts by weight (solid) of a substrate resin wherein at least one basic nitrogen atom and at least two primary hydroxyl groups are added to a terminal of an epoxy resin.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-179874

(P2001-179874A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(31) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード [*] (参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	G 4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	A 4 F 1 0 0
C 2 3 C 22/00		C 2 3 C 22/00	Z 4 K 0 2 6
22/18		22/18	
22/22		22/22	
審査請求 未請求 請求項の数19 O.L. (全 26 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-374905

(22) 出願日 平成11年12月28日(1999.12.28)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 清田 和也

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 窪田 隆広

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸亜鉛複合処理鋼板

(57) 【要約】

【課題】 耐食性、耐パウダリング性、潤滑性、塗料密着性および溶接性に優れ、尚且つクロムを含まない環境調和型の表面処理鋼板を提供すること。

【解決方法】 亜鉛系めっき鋼板の表面に、第1層としてニッケル、マンガンおよびマグネシウムの中から選ばれた少なくとも1種を含有する付着量0.2～2.5 g/m²のリン酸亜鉛複合皮膜層を有し、その上部に第2層皮膜として下記(1)に示す有機樹脂を主成分とする有機系皮膜を有することを特徴とする耐食性、耐パウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

(1) エポキシ樹脂の末端に少なくとも1個の塩基性窒素原子と少なくとも2個の1級水酸基とを付加した基体樹脂100重量部(固形分)に対し、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を5～80重量部(固形分)の割合で混合したエポキシ系樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛系めっき鋼板の表面に、第1層としてニッケル、マンガンおよびマグネシウムの中から選ばれる少なくとも1種を含有する付着量0.2～2.5g/m²のリン酸亜鉛複合皮膜層を有し、その上部に第2層皮膜として下記(1)に示す有機樹脂を主成分とする有機系皮膜を有することを特徴とする耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

(1) エポキシ樹脂の末端に少なくとも1個の塩基性窒素原子と少なくとも2個の1級水酸基とを付加した基体樹脂100重量部(固形分)に対し、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を5～80重量部(固形分)の割合で混合したエポキシ系樹脂。

【請求項2】 第1層であるリン酸亜鉛皮膜中にニッケル、マンガンおよびマグネシウムの中から選ばれる少なくとも1種を含有し、その含有率がトータルで0.5～8.5質量%であることを特徴とする請求項1に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項3】 第2層である有機系皮膜が固体潤滑剤および/または防錆添加剤を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項4】 防錆添加剤がシリカおよびリン酸塩の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項5】 シリカとして乾式シリカを含むことを特徴とする請求項4に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項6】 シリカとしてCa交換シリカを含むことを特徴とする請求項4に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項7】 シリカの比表面積が20～1000m²/gであることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項8】 リン酸塩がカルシウム、アルミニウムおよび亜鉛のリン酸塩の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4～7に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項9】 固体潤滑剤がポリエチレンワックス、4フッ化エチレン樹脂、窒化ホウ素の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3～8のいずれか1項に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項10】 固体潤滑剤の平均粒子径が0.05～25μmであることを特徴とする請求項3～9に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項11】 ポリエチレンワックスの軟化点が100℃～135℃であることを特徴とする請求項9または10に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項12】 有機樹脂(1)に含まれるポリイソシアネート化合物が、1分子中に少なくとも3個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項13】 有機樹脂(1)に含まれる多官能ポリイソシアネート化合物が、1分子中に少なくとも4個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項14】 有機樹脂(1)に含まれる多官能ポリイソシアネート化合物が、1分子中に少なくとも6個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項15】 有機樹脂(1)に含まれる多官能ポリイソシアネート化合物が、1分子中に少なくとも6個のイソシアネート基を有するヘキサメチレンジイソシアネートの多官能体であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項16】 有機系皮膜中に含まれる防錆添加剤の含有量が、固形分で有機樹脂(1)100重量部に対して1～100重量部であることを特徴とする請求項3～15のいずれか1項に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項17】 有機系皮膜中に含まれる固体潤滑剤の含有量が、固形分で有機樹脂(1)100重量部に対して1～80重量部であることを特徴とする請求項3～16のいずれか1項に記載の耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項18】 有機系皮膜の付着量が0.05～1.5m²/gであることを特徴とする請求項1～17のいずれか1項に記載の耐食性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【請求項19】 最表層に、付着量0.01～10g/m²の防錆油膜層を有することを特徴とする請求項1～18のいずれか1項に記載の耐食性、潤滑性、塗料密着

性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車車体や家電製品等に使用される亜鉛めっき鋼板をベースとした、リン酸亜鉛処理鋼板であって、耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れ、尚且つクロム酸水溶液によるシーリングを行わないため、環境にやさしい環境調和型のリン酸亜鉛複合処理鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車ボディ用表面処理鋼板としては、電気Zn-Ni合金めっき鋼板、有機複合被覆鋼板（電気Zn-Ni合金めっき鋼板+クロメート皮膜+有機皮膜）、合金化溶融亜鉛めっき鋼板が利用されているのが主流であった。しかし、近年、自動車メーカーでは、コストダウンの観点からより安価な純亜鉛めっき鋼板を自動車ボディ用鋼板として利用しようとする検討が行われている。しかし、純亜鉛めっき鋼板は、めっき層自体が軟らかく、融点が高いため、プレス成形時にめっきと工具が溶着しやすく、形状が複雑な部位の加工ではプレス割れ等が生じやすいといった問題があり、成形性の優れた材料の開発が求められていた。そこで、下記のような技術が提案されている。

【0003】（1）特開平7-138764号公報（以下、先行技術1と記す）には、亜鉛含有金属めっき鋼板の表面に亜鉛とリンが特定重量比よりなり、且つ、特定の金属を特定重量比含有するリン酸亜鉛皮膜層を有し、その上層にさらに潤滑油層を有するリン酸亜鉛処理鋼板が提案されている。

【0004】（2）特開平09-049086号公報（以下、先行技術2と記す）には、電気亜鉛めっき鋼板を、リン酸イオン、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、ニッケルイオン等を特定含有量で含有する処理液を用い、特定処理条件で処理することを特徴とする高白色度で塗装性に優れた電気めっき鋼板の製造方法が開示されている。

【0005】しかし、上記先行技術1、2で開示されたリン酸亜鉛処理鋼板は、ある程度の潤滑性の改善は認められるが、その向上効果は満足できるレベルのものではなく、また、リン酸亜鉛皮膜がポーラスな構造を有しているため、自動車ボディの合わせフランジ部やヘミング部内部のように電着塗装が回りにくく、電着塗装後も鋼板が剥き出しの状態が存在しやすい部位での耐食性は劣ったものであった。さらに、上記先行技術2に開示された技術により製造される電気めっき鋼板は、自動車車体用鋼板に施される2コート以上の多層塗膜下での塗料密着性及び塗装後耐食性は充分なレベルのものではなかった。

【0006】また、リン酸亜鉛処理鋼板の耐食性を向上させる技術としては、従来、家電用鋼板分野でリン酸亜

鉛処理後、クロム酸系水溶液による封孔処理（シーリング）といわれる後処理が行われていた。しかし、この従来のリン酸亜鉛処理鋼板のシーリング技術では、環境規制物質である6価クロムを含むことからクロムを含まない技術の開発が望まれ、下記のような技術が提案されている。

【0007】（3）特開昭56-136979号公報（以下、先行技術3と記す）には、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板にリン酸塩処理を施した後、直ちにキレート化剤を主成分とする処理液で後処理する方法が提案されている。

【0008】（4）特開平58-197284号公報（以下、先行技術4と記す）には、亜鉛めっき鋼板にリン酸塩処理を施した後、ポリアクリル酸と芳香族多価アルコールを含む水溶液で処理することを特徴とする亜鉛めっき鋼板の塗装前処理方法が提案されている。

【0009】（5）特公昭63-4916号公報（以下、先行技術5と記す）には、Zn-Ni合金めっき上に1~2g/m²のリン酸塩皮膜を有し、さらにその上層に5~10μmの高分子皮膜を有する耐久性に優れた複合めっき鋼板が提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述した従来のリン酸亜鉛処理鋼板には、それぞれ以下のような問題がある。

【0011】すなわち、上記先行技術3、4に示されるリン酸亜鉛処理鋼板は、通常のリン酸亜鉛皮膜を使用しているため自動車用鋼板として要求されるレベルの塗料密着性は有していない。また、これらの先行技術で開示されている有機系シーリングでは、自動車車体の組み立て工程（切断→プレス→溶接→アルカリ脱脂→化成→電着塗装→中・上塗り）で、アルカリまたは酸溶液との接触により、皮膜が溶解あるいは劣化してしまうため、耐食性は劣ったものであった。

【0012】上記先行技術5に示されるリン酸亜鉛処理鋼板は、上記先行技術3、4と同様、通常のリン酸亜鉛皮膜を使用しているため自動車用鋼板として要求されるレベルの塗料密着性は有していない。また、有機系皮膜厚が5~10μmと非常に厚いため、スポット溶接による溶接が困難だけでなく、プレス成形時のビード部での曲げ曲げ戻しにより、皮膜が容易に剝離し（すなわち、耐バウダリング性に劣る）、この剝離物が潤滑性を劣化させるため、プレス成形性も劣ったものであった。

【0013】このように、従来の技術では、耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性及び溶接性の総てを満足できるものではなかった。そこで、本発明は、このような従来技術の問題に鑑みてなされたもので、耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性及び溶接性に優れ、尚且つクロムを含まない環境調和型の表面処理鋼板を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、リン酸亜鉛複合処理鋼板の皮膜構成とその耐食性、潤滑性、塗料密着性および溶接性の関係に関して鋭意検討を重ねた結果、以下のような知見を得た。

(1) 耐食性、塗料密着性、潤滑性の向上には、第1層として特定のリン酸亜鉛皮膜を形成させ、さらにリン酸亜鉛皮膜の上層に特定のエポキシ樹脂と特定のポリイソシアネート化合物よりなる有機樹脂を主成分とする有機系皮膜を設けた2層構造とすることが有効である。また、

【0015】(2) 有機系皮膜に特定の防錆添加剤を特定含有量で含有させることにより、潤滑性、塗料密着性、溶接性を劣化させることなく耐食性はさらに向上する。

【0016】(3) 有機系皮膜に特定の潤滑剤を特定含有量で含有させることにより、耐食性、塗料密着性、溶接性を劣化させることなく潤滑性はさらに向上する。

【0017】(4) 第1層であるリン酸亜鉛複合皮膜の付着量、第2層である有機系皮膜の付着量を最適化することにより、潤滑性、耐食性、塗料密着性、溶接性および耐バウダリング性が向上する。

【0018】本発明は、このような知見に基づきなされたものであり、以下のような構成からなることを特徴とする。

【0019】すなわち、本発明は、亜鉛めっき鋼板の表面に、第1層としてニッケル、マンガンおよびマグネシウムの中から選ばれる少なくとも1種を含有する付着量0.2~2.5 g/m²のリン酸亜鉛複合皮膜層を有し、その上部に第2層皮膜として下記(1)に示す有機樹脂を主成分とする有機系皮膜を有することを特徴とする耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性に優れたリン酸亜鉛複合処理鋼板を提供する。

(1) エポキシ樹脂の末端に少なくとも1個の塩基性窒素原子と少なくとも2個の1級水酸基とを付加した基体樹脂100重量部(固形分)に対し、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を5~80重量部(固形分)の割合で混合したエポキシ系樹脂。

【0020】本発明においては、前記リン酸亜鉛皮膜中のニッケル、マンガンおよびマグネシウムの中から選ばれる少なくとも1種の含有率が、トータルで0.5~8.5質量%であることが好ましい。また、前記有機系皮膜が防錆添加剤および/または潤滑剤を含有することが好ましい。さらに、防錆添加剤はシリカおよびリン酸塩の中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。シリカとしては乾式シリカ又はCa交換シリカを含むことが好ましく、シリカの比表面積は20~1000 m²/gであることが好ましい。また、リン酸塩はカ

ルシウム、アルミニウムおよび亜鉛のリン酸塩の中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0021】また、潤滑剤はポリエチレンワックス(好適には、軟化点が100~135℃である)、4フッ化エチレン樹脂および塩化ポリオレフィンの中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、またその平均粒子径は0.05~25 μmであることが好ましい。

【0022】さらに、本発明においては、前記有機樹脂(1)に含まれるポリイソシアネート化合物は、1分子中に好ましくは3個以上、より好ましくは4個以上、さらに好ましくは6個以上のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物であり、1分子中に6個以上のイソシアネート基を有するヘキサメチレンジイソシアネートの多官能体であってもよい。

【0023】本発明においては、前記有機系皮膜中に含まれる防錆添加剤の含有量が、固形分で有機樹脂(1)100重量部に対して1~100重量部であることが好ましく、また潤滑剤の含有量が、固形分で有機樹脂(1)100重量部に対して1~80重量部であることが好ましい。

【0024】また、有機系皮膜の付着量が0.05~1.5 m²/gであることが好ましい。

【0025】また、最表層に、付着量0.01~10 g/m²の防錆油膜層を有することが好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細をその限定理由とともに説明する。

【0027】本発明で用いる亜鉛めっき鋼板の基板となる鋼板としては、一般加工用冷延鋼板(CQ)から深絞り用冷延鋼板(DQ)、高深絞り用冷延鋼板(DDQ)、超深絞り用冷延鋼板(EDDQ)に至る総ての軟質加工用冷延鋼板、焼き付け硬化性を有する比較的強度レベルの低い高張力鋼板から990 MPaを超える一般の高張力鋼板に至る総ての高張力鋼板、脱スケールした熱延鋼板等が利用できる。

【0028】亜鉛めっき鋼板のめっき層としては、Znめっき、Zn-Ni合金めっき(Ni含有率9~15質量%)、Zn-Fe合金めっき(Fe含有率5~25質量%または60~90質量%)、Zn-Mn合金めっき(Mn含有率30~80質量%)、Zn-Co合金めっき(Co含有率0.5~15質量%)、Zn-Cr合金めっき(Cr含有率5~30質量%)、Zn-Al合金めっき(Al含有率3~60質量%)等が挙げられる。また、上記の各めっき成分にCo、Fe、Ni、Cr等の合金元素、シリカ、アルミナ、難溶性クロム酸塩等の酸化物や塩類、ポリマー等を含有させることができる。また、上記めっき層のうち同種または異種のものを2種以上めっきした複層めっきとすることもできる。

【0029】めっき鋼板としては、鋼板面に予めNi等の薄層付めっきを施し、その上に上記のような各種め

つきを施したものであってもよい。

【0030】これらのめっきは、電解法、溶融法、気相法の何れによっても形成することができる。

【0031】めっき付着量としては 10 g/m^2 以上であることが好ましい。めっき付着量が 10 g/m^2 未満では耐食性が劣るため問題がある。また、Zn-Ni合金めっき、Zn-Fe合金めっき、Zn-Mn合金めっき、Zn-Co合金めっき、Zn-Cr合金めっきの場合は、 60 g/m^2 を超えると耐バウダリング性が劣るため、めっき付着量は $10\sim 60\text{ g/m}^2$ とすることが好ましい。さらにより高度な耐食性、耐バウダリング性を確保するには、めっき付着量は $15\sim 60\text{ g/m}^2$ とすることが好ましい。

【0032】また、後述するリン酸亜鉛複合皮膜をめっき皮膜表面に形成した際に、皮膜欠陥やムラが生じないようにするため、必要に応じて、予めめっき皮膜表面にアルカリ脱脂、溶剤脱脂、表面調整処理（例えば、

(1) Niイオン、Coイオン、Feイオン、Znイオンの中から選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含有する酸性あるいはアルカリ性水溶液による処理、(2) チタンコロイド水溶液に接触させる処理、(3) めっき鋼板の表面に形成されている金属酸化物の上層を無機酸類、有機酸類、EDTA、NTA等のキレート性化合物を使用しエッチングする処理）等の処理を施しておくことも可能である。以上、本発明の効果は、これらいずれの鋼板を基板とした場合でも得ることができる。

【0033】本発明に係るリン酸亜鉛複合処理鋼板は、これら亜鉛系めっき鋼板の上部に、第1層としてリン酸亜鉛皮膜を形成し、その上部に第2層として有機系皮膜を形成したものである。第1層のリン酸亜鉛皮膜は、アンカー効果により塗料密着性を向上させ、また、摺動時に鋼板と工具との直接の接触を防止することにより潤滑性の向上にも寄与する。

【0034】本発明においては、ニッケル、マンガン及びマグネシウムの中から選ばれる少なくとも1種を含有するリン酸亜鉛皮膜を用いる。この皮膜は、リン酸亜鉛皮膜中の亜鉛の一部が該皮膜中に含有される上記金属と置換した形で存在すると推定され、これにより初めて、上層である有機系皮膜との相互作用が働き、優れた耐食性、耐バウダリング性、潤滑性、塗料密着性が得られる。

【0035】リン酸亜鉛皮膜中のニッケル、マンガンおよびマグネシウムの中から選ばれる少なくとも1種の好ましい含有量は、トータルで0.5～8.5質量%である。該皮膜中におけるこれら金属の全含有量をかかるとして耐食性、潤滑性、塗料密着性はさらに向上する。また、特に優れた耐食性、塗料密着性を必要とする場合、ニッケル、マンガン又はマグネシウムの全含有量を2.5～7質量%とすることがより好ましい。さらに、この場合においてニッケルを1～5.5質

量%の範囲で必須成分として含有させ、且つマンガン及び/又はマグネシウムを全含有量0.5～4質量%の範囲で含有させることにより耐食性、塗料密着性は各段に向上する。

【0036】また、第1層であるリン酸亜鉛複合皮膜の付着量は、0.2～2.5 g/m^2 の範囲であることが好ましい。付着量が0.2 g/m^2 未満では、塗料密着性、耐食性が劣り、2.5 g/m^2 を超えると、摺動時のバウダリングが多くなり潤滑性も劣化するのみでなく、スポット溶接性にも劣る。潤滑性、塗料密着性、耐食性、溶接性の観点からより好ましい付着量範囲は、0.5～2.0 g/m^2 であり、最も好ましくは0.7～1.5 g/m^2 である。

【0037】このリン酸亜鉛皮膜層を形成するリン酸亜鉛処理法としては、反応型処理、塗布型処理、電解型処理のいずれの方法によっても形成することが可能である。

【0038】反応型処理としては、例えばめっき鋼板に脱脂、水洗、表面調整処理を行った後に、リン酸イオン、硝酸イオンおよび亜鉛イオンと共に、ニッケルイオン、マンガンイオンおよびマグネシウムイオンの中から選択される少なくとも1種を主成分とする水溶液に下記(1)および(2)を必要に応じて添加した処理液に接触させ、水洗、乾燥することによって形成することができる。

【0039】(1) 鉄イオン、コバルトイオンおよびカルシウムイオンから選ばれる少なくとも1種

(2) 過酸化物、フッ化物イオン、錯フッ化物イオンおよび亜硝酸イオンから選ばれる少なくとも1種

塗布型処理としては、リン酸イオン、硝酸イオンおよび亜鉛イオンと共に、ニッケルイオン、マンガンイオンおよびマグネシウムイオンの中から選ばれる少なくとも1種を主成分とするリン酸亜鉛処理液を、めっき鋼板の少なくとも片面に塗布する。塗布方法は任意でありロールコーター法により塗布する他、浸漬法やスプレー法により塗布した後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量を調整することも可能である。リン酸亜鉛処理液をめっき鋼板表面に塗布した後、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉を用いて乾燥することによりリン酸亜鉛皮膜を形成することができる。塗布型処理により皮膜を形成させる場合の乾燥温度は、到達板温で70～400℃が好ましい。乾燥温度が70℃より低いと皮膜の乾燥が不十分で皮膜のベタつき、塗料密着性の劣化のみでなく、第2層の有機系皮膜を形成したとき塗膜のむらが生じる。また、到達板温が400℃を超えるとそれ以上の効果が得られず非経済であるだけでなく、塗膜の欠陥が生じやすくなり耐食性に劣る。このような観点からより好ましい焼き付け温度は100～300℃、さらに望ましくは120～170℃である。

【0040】次に、リン酸亜鉛皮膜の上層に形成される

有機系皮膜について説明する。本発明において、上記リン酸亜鉛皮膜の上部に形成される有機系皮膜は、エポキシ樹脂の末端に少なくとも1個の塩基性窒素原子と少なくとも2個の1級水酸基とを付加した基体樹脂に対し、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物を特定の割合で混合したエポキシ系樹脂を主成分とする。このエポキシ系樹脂を使用することにより初めて良好な塗料密着性、耐食性が得られる。

【0041】有機皮膜に用いるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとを縮合反応させた縮合物を主体としたものが好ましい。エポキシ樹脂としては、例えばエポキシ化油、エポキシポリブタジエンのような脂肪族構造または脂環族構造のみからなるものがあるが、優れた耐食性を得るためには上記縮合物を主体としたエポキシ樹脂を用いるのが好ましい。エポキシ樹脂としては、例えば、エビコート828、1001、1004、1007、1009、1010（いずれもシェル化学社製）等を用いることができる。このエポキシ樹脂は、特に低温での硬化を必要とする場合には数平均分子量1500以上のものが望ましい。なお、上記エビコートは単独または異なる種類のものを混合して使用することができる。

【0042】本発明における基体樹脂を形成するためにエポキシ樹脂に塩基性窒素原子と1級水酸基を導入するには、例えば、アルカノールアミンおよび/またはアルキルアルカノールアミンをエポキシ樹脂のオキシラン基に付加せしめる方法を採用することができる。これらのアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、ジブタノールアミン等があり、これらのアミンを単独または混合して使用することができる。

【0043】上記のような基体樹脂を用いる狙いは以下のような点にある。すなわち、まず、ベース樹脂にビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合反応からなるエポキシ樹脂を用いることにより、自動車車体防錆用として通常用いられているカチオン電着塗料との優れた密着性が期待できる。また、樹脂構造としてエポキシ樹脂の末端に少なくとも1個の塩基性窒素原子と少なくとも2個の1級水酸基を導入することにより、(1)カチオン電着時に発生するアルカリによる皮膜破壊を防止し、下地リン酸亜鉛およびカチオン電着塗膜との密着性を安定化させ、(2)1級水酸基と後述するような選択された有機溶媒組成が架橋剤（イソシアネート）との低温反応性を高め、(3)さらに、エポキシ樹脂1分子中に2モル以上の水酸基を導入することによって十分に緻密な架橋構造の皮膜が得られる。2モル以下では十分な架橋が得られない。

【0044】また、他の方法として、エポキシ樹脂を部

分的に他の化合物と変性してもよい。但し、この場合にはエポキシ樹脂1分子中に平均2モル以上の1級水酸基を含有させることが必要である。エポキシ樹脂を部分的に変性させる方法には、例えば以下のようなものがある。

【0045】(1)モノカルボン酸によるエステル化（モノカルボン酸としては、例えばヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸等の飽和または不飽和脂肪酸；酢酸、プロピオン酸、酪酸等の低分子脂肪酸モノカルボン酸；安息香酸等の芳香族モノカルボン酸等）

(2)脂肪酸または芳香族アミンによる変性（脂肪酸または芳香族アミンとしては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン等の脂肪酸アミン；アニリン等の芳香族アミン等）

(3)オキシ酸類による変性（オキシ酸類としては、乳酸、γ-オキシプロピオン酸等）。

【0046】なお、ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、ゼパチン酸等）による変性方法もあるが、この方法は、エポキシ樹脂が必要以上に高分子量化し過ぎること、さらには分子量分布を一定にコントロールすることが反応制御上困難であること、耐食性の向上が認められないこと等の理由から、本発明の皮膜を得るには適切とはいえない。

【0047】本発明の有機皮膜の硬化方法は、基体樹脂中の水酸基と硬化剤であるポリイソシアネート中のイソシアネート基との間のウレタン化反応とすることが好適である。皮膜形成前の塗料組成物を安定に保存するためには硬化剤のイソシアネートを保護する必要がある。イソシアネートの保護方法としては、加熱処理時に保護基が脱離し、イソシアネート基が再生する保護方法を採用できる。

【0048】本発明に用いられるポリイソシアネート化合物としては、耐食性向上の観点から1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族、脂環族（複素環を含む）または芳香族イソシアネート化合物、若しくはそれらの化合物を多価アルコールと部分的に反応せしめた化合物、それらの化合物のビュレットタイプ付加物またはイソシアヌル環タイプ付加物等の化合物等を挙げることができ、具体的には、(a) m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、またはp-キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、(b) トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトトルエン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等の3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、(c)

【0051】上記ポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる量のポリイソシアネート化合物

硬化剤としてのポリイソシアネート化合物は、基体樹脂 100重量部（固形分）に対して5～80重量部（固形分）、好ましくは10～40重量部（固形分）の割合で配合する。硬化剤の配合量が5重量部未満では、形成された皮膚の架橋密度が不十分となり、耐食性の向上効果が小さい。一方80重量部を超えて配合すると、未反応

の残留イソシアネートが吸水し、耐食性、塗料密着性が劣化する。

【0055】さらに、架橋剤としてメラミン、尿素およびベンゾグアニミンの中から選ばれた1種以上にホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化合物の一部若しくは全部に炭素数1〜5の1価のアルコールを反応させてなるアルキルエーテル化アミノ樹脂を、イソシアネート化合物と併用してもよい。なお、樹脂は以上のような架橋剤で十分架橋するが、さらに低温架橋性を増大させるため、公知の硬化促進触媒を使用することが望ましい。この硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第一スズ、ナフテン酸亜鉛、硫酸ビスマス等がある。また、付着性など若干の物性向上を狙いとして、上記樹脂組成物に公知のアクリル、アルキッド、ポリエステル等の樹脂を併用することもできる。

【0056】本発明の皮膜形成組成物は、基体樹脂であるエポキシ樹脂の塩基を低分子酸で中和し、水分散若しくは水溶性組成物として使用することも可能であるが、板温で250℃以下の低温乾燥、特に170℃以下の極低温乾燥を必要とするようなBH鋼板用皮膜材として使用するには、そのような中和操作を行わず、有機溶剤に溶解せしめた組成物として使用するのがより望ましい。すなわち、水分散若しくは水溶性組成物では、水溶化のために必要とされる酸性化合物が皮膜中で塩を形成し、湿潤環境下で水分を皮膜中および皮膜下に吸収し易く、また低温乾燥条件下では十分に強固な皮膜を得ることができない等の理由により、耐食性、密着性がやや劣る傾向がある。

【0057】この有機溶剤種としては、通例塗料業界で使用する有機溶媒の1種または2種以上の混合溶剤が使用できるが、その目的のためには高沸点のアルコール系溶媒は避けるのが好ましい。これには例えば、エチレングリコール若しくはジエチレングリコール、モノアルキルエーテル類、C₁₀以上の1級水酸基を有するアルコール類が挙げられる。このような溶剤は、皮膜の硬化反応を阻害する。推奨される溶剤としては、炭化水素系、ケトン系、エステル系、エーテル系溶剤が挙げられ、また、低分子C₁₀以下のアルコール類、若しくは2級、3級の水酸基を有するアルコール類も好適である。

【0058】本発明では、有機系皮膜中に、必要に応じて防錆添加剤または固体潤滑剤を配合させることができ、あるいは双方を併用して配合することもできる。防錆添加剤の配合は、特に優れた耐食性が必要とされる場合に有効である。本発明の使用に好適な防錆添加剤としては、シリカ、リン酸塩、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩（例えば、リンモリブデン酸アルミニウム等）、有機リン酸およびその塩（例えば、フィチン酸、ホスホン酸およびこれらの金属塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）、有機インヒビター（例えば、ヒド

ラジン誘導体、チオール化合物）等が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用できる。

【0059】これらの中でも、シリカ及びリン酸塩の中から選ばれる少なくとも1種を使用することがより好適である。本発明で使用し得るシリカとしては、乾式シリカ（例えば、日本アエロジル（株）製のAEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380、AEROSIL R972、AEROSIL R811、AEROSIL R805等）、オルガノシリカゾル（例えば、田産化学工業（株）製のMA-CT、IPA-ST、NBA-ST、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、ETC-ST、DMAC-ST等）、沈降法湿式シリカ（例えば、徳山曹達（株）製のT-32（S）、K-41、F-80等）、ゲル法湿式シリカ（例えば、富士デヴィソン（株）製のサイロイド244、サイロイド150、サイロイド72、サイロイド65、SHIELD EX等）等を挙げることができる。中でも、耐食性の観点から乾式シリカを使用することが好ましい。

【0060】また、本発明においては、シリカの防食効果をさらに向上させる方法として、シリカを腐食抑制作用を有するカチオン（例えば、カルシウム、亜鉛、コバルト、鉛、ストロンチウム、リチウム、バリウム、マンガン等）によりイオン交換したシリカを用いることができる。これらのカチオンは、腐食環境中においてプロトンとイオン交換し、シリカから放出されることにより、金属表面で安定な腐食生成物を形成し、腐食を抑制するものと考えられる。なかでも、カルシウムによりイオン交換したカルシウム交換シリカが耐食性の観点から最も好ましい。

【0061】シリカは、比表面積が20〜1000m²/g（BET法）の範囲のものが好ましい。比表面積が20m²/g未満では耐食性の向上効果が乏しく、1000m²/gを超えるとシリカを添加した塗料組成物のチキソトロピー性が強くなり、ロールコーター等で塗布する際の作業性が低下する。

【0062】また、本発明で用い得るリン酸塩とは、リン酸イオンの骨格や縮合度等に限定されるものでなく、正塩、二水素塩、一水素塩あるいは亜リン酸塩のいずれでもよく、さらに、正塩は、オルトリン酸塩の他、ポリリン酸塩等の終ての縮合リン酸塩を含むものとする（例えば、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸二水素アルミニウム、亜リン酸亜鉛等）。これらの中でも亜鉛、カルシウム、アルミニウムのリン酸塩の中から選ばれる少なくとも1種をより好適に使用することができる。また、上記シリカおよびリン酸塩を併用して配合することにより、特に優れた耐食性を得ることができる。

【0063】本発明では、有機皮膜中に固体潤滑剤を配合させることにより、さらに優れた潤滑性を付与することができる。

【0064】本発明で使用する得る固体潤滑剤としては、例えば以下のようなものが挙げられる。

【0065】(1) ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス：例えばポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素等

(2) フッ素樹脂系ワックス：例えばポリフルオロエチレン樹脂（ポリ4フッ化エチレン樹脂等）、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂等

(3) 脂肪酸アミド系化合物：例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等

(4) 金属石けん類：例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム等

(5) 金属硫化物：例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステン等

(6) その他：例えば、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素等

特に優れた潤滑性を必要とする場合には、ポリエチレンワックス、ポリ4フッ化エチレン樹脂、窒化ホウ素の中から選ばれる少なくとも1種を使用することが好ましい。またポリエチレンワックスとポリ4フッ化エチレン樹脂を併用することにより、特に優れた潤滑性が得られる。

【0066】本発明において固体潤滑剤の平均粒子径は、0.05～25 μm とすることが好ましい。平均粒子径が0.05 μm 未満であると、潤滑剤の表面濃化により、有機皮膜最表層に占める潤滑剤の占有面積が多くなり塗料密着性を劣化させる。一方で、平均粒子径が25 μm を超えると、有機皮膜から潤滑剤の脱落により、所定の潤滑性が得られず、耐食性にも劣る。特に優れた塗料密着性、耐食性、潤滑性、耐バウダリング性を得るには平均粒子径は1～15 μm がより好ましく、3～10 μm が最も好ましい。

【0067】またポリエチレンワックスの軟化点を100℃～135℃、さらに好ましくは110℃～130℃とすることにより、潤滑性、耐バウダリング性はさらに向上する。

【0068】有機系皮膜中に含まれ得る潤滑剤および／または防錆添加剤の含有量は、防錆添加剤が有機樹脂

(1) 100重量部（固形分）に対して1～100重量部（固形分）であり、固体潤滑剤が有機樹脂（1）100重量部（固形分）に対して1～80重量部（固形分）とすることが好ましい。防錆添加剤の含有量が有機樹脂

(1) 100重量部に対して1重量部未満では、耐食性の向上効果が十分ではなく、100重量部を超えると塗料密着性、潤滑性が劣化する。塗料密着性、潤滑性、耐食性の観点から特に好ましい配合量は、10～80重量

部、さらに望ましくは20～70重量部である。一方、固体潤滑剤の含有量が有機樹脂（1）100重量部に対して1重量部未満では、潤滑性の向上効果が十分ではなく、80重量部を超えると塗料密着性、耐食性が劣化する。塗料密着性、潤滑性、耐食性の観点から特に好ましい配合量は、5～50重量部、さらに望ましくは15～35重量部である。

【0069】本発明では、防錆添加剤と固体潤滑剤を併用させることも可能であり、両者を併用させることによりより優れた品質性能が得られる。

【0070】また、本発明の有機系皮膜は前述した有機樹脂と、必要に応じて防錆添加剤および／または固体潤滑剤が主たる成分となるが、その他にも、品質性能に悪影響を及ぼさないかぎりにおいては、前述した樹脂以外の有機樹脂（例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂、アクリルシリコン樹脂、シリコン樹脂、フェノール系樹脂、メラニン系樹脂、アミノ系樹脂）、アルミナ、シリコニア等の酸化微粒子、導電性物質、着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料等）、着色染料（例えば、アゾ系染料、アゾ系金属錯塩染料等）、成膜助剤、分散性向上剤、消泡剤等の1種または2種以上を配合することも可能である。

【0071】有機系皮膜の皮膜付着量は0.05～1.5 g/m^2 とすることが好ましい。皮膜付着量が0.05 g/m^2 未満では、耐食性、潤滑性が劣り、1.5 g/m^2 を超えると溶接性が劣化する。潤滑性、耐食性、塗料密着性、溶接性の観点から、特に好ましい付着量は0.2～1.0 g/m^2 であり、さらに好ましくは0.3～0.7 g/m^2 である。

【0072】本発明の有機系皮膜の形成方法は、前記有機樹脂と必要に応じて防錆添加剤および／または潤滑剤を主成分とする染料組成物を、前述のリン酸亜鉛皮膜が形成された鋼板の少なくとも片面の表面に塗布し、乾燥させることにより皮膜を形成する。なお、染料組成物を塗布する前にリン酸亜鉛皮膜が形成された鋼板に水洗、乾燥等の前処理を任意に行うことは可能である。染料組成物を鋼板に塗布する方法は任意である。通常はロールコーター法により塗布するが、浸漬法やスプレー法により塗布した後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量を調整することも可能である。また、染料組成物を塗布した後の乾燥は、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉を用いて行うことができる。

【0073】乾燥温度は、到達板温で50～250℃が好ましい。乾燥温度が50℃より低いと皮膜の乾燥が不十分で皮膜にベタツキを生じ、乾燥後のロールタッチ時に皮膜が損傷し塗料密着性、耐食性、潤滑性が劣ったものとなる。一方、到達板温が250℃を越えると、それ以上の効果が得られず、製造コストの面で不利となる。このような観点からより好ましい焼き付け温度は80～

200℃、さらに望ましくは100～170℃である。

【0074】本発明は、以上述べたような皮膜構造を両面または片面に有する鋼板を含むものである。したがって、本発明の態様としては、例えば以下のようなものがある。

【0075】(1) 片面…鋼板表面+リン酸亜鉛複合皮膜+有機系皮膜、

片面…鋼板表面+リン酸亜鉛複合皮膜

(2) 片面…鋼板表面+リン酸亜鉛複合皮膜+有機系皮膜、

片面…鋼板表面

(3) 両面…鋼板表面+リン酸亜鉛複合皮膜+有機系皮膜

また、本発明では、有機系皮膜層のさらに上層に第3層として防錆油層を設けることもできる。この防錆油としては、錆止め添加剤（例えば、油性界面活性剤）、石油系基剤（例えば、鉱油、溶剤）、油膜調整剤（例えば、鉱油、結晶性物質、粘調物質）、酸化防止剤（例えば、フェノール系酸化防止剤）、潤滑剤（例えば、極圧添加剤）を主な構成成分とした、通常の防錆油、洗浄防錆油、潤滑防錆油等が挙げられる。通常の防錆油としては、基剤を石油系溶剤に溶解・分解させた指紋除去型防錆油、溶剤希釈型防錆油、ペトロラクタム、ワックスを基剤とした潤滑油型防錆油、気化性防錆油等が挙げられる。

【0076】防錆油膜の付着量としては、0.01～10 g/m² とすることが好ましい。付着量が0.01 g/m² 未満では防錆油を付着させた効果は得られず、付着量が10 g/m² を超えると脱脂不良となり塗料密着性におとる。より優れた耐食性、塗料密着性、を得るためには、付着量を0.5～3 g/m² とすることがより好ましい。

【0077】なお、本発明の表面処理鋼板は自動車、家電用途に限らず、建材等の用途にも適用できる。

【0078】

【実施例】板厚0.7mm、表面粗さ(Ra)1.0μmの冷延鋼板を使用し、これに亜鉛系めっきを施しめっき鋼板を作成した。

【0079】この、めっき鋼板をアルカリ脱脂および水洗、表面調整処理を行った後、リン酸亜鉛処理液に接触させ、水洗、乾燥しリン酸亜鉛処理鋼板を作成した。次いでこのリン酸亜鉛処理鋼板に塗料組成物をロールコーターにより塗布し、水洗することなく乾燥した後、防錆油または洗浄油を塗布した。このようにして得られた表面処理鋼板について、潤滑性、耐バウダリング性、耐食

性、塗料密着性、溶接性の各試験を行った。具体的な条件は下記に示すとおりである。

【0080】(1) めっき鋼板

本実施例に使用した亜鉛系めっき鋼板のめっき種、およびめっき付着量を表2に示す。

【0081】(2) リン酸亜鉛複合処理

前記、めっき鋼板に脱脂、水洗を行い表面を清浄にした後、表面調整液、リン酸亜鉛処理液の薬液組成、処理温度、処理時間を調整し、付着量、皮膜組成の異なる表3に示されるリン酸亜鉛処理鋼板を作成した。

【0082】下記にリン酸亜鉛処理鋼板の製造方法の一例を示す。

【0083】[リン酸亜鉛複合被覆鋼板1] 脱脂(FC L4480(日本パーカライジング(株)製)、18g/リットル、45℃、120秒スプレー)、次いで水洗(20秒、スプレー)を施しためっき鋼板(表2のA)に、50℃に昇温した後掲の表1に示すリン酸亜鉛処理液1に10秒浸漬し、水洗、乾燥を行いリン酸亜鉛複合被覆鋼板1を作成した。

【0084】[リン酸亜鉛複合被覆鋼板2] 脱脂(FC L4480(日本パーカライジング(株)製)、18g/リットル、45℃、120秒スプレー)、次いで水洗(20秒、スプレー)を施しためっき鋼板(表2のB)に、表面調整処理(プレバレンZ(日本パーカライジング(株)製)、1.5g/リットル、室温、2秒スプレー)した後、45℃に昇温した後掲の表1に示すリン酸塩処理液2に1秒浸漬し、水洗、乾燥を行いリン酸亜鉛複合被覆鋼板2を作成した。

【0085】[リン酸亜鉛複合被覆鋼板3] 前記リン酸亜鉛複合被覆鋼板2のめっき鋼板として(表2のB)の代わりに(表2のC)を用い、リン酸亜鉛処理液2への浸漬時間を4秒とする以外はリン酸亜鉛複合被覆鋼板2と同一の処理を行った。

【0086】[リン酸亜鉛複合被覆鋼板5] 脱脂(FC L4480(日本パーカライジング(株)製)、18g/リットル、45℃、120秒スプレー)、次いで水洗(20秒、スプレー)を施しためっき鋼板(表2のB)に、表面調整処理(プレバレンZN(日本パーカライジング(株)製)、1.5g/リットル、室温、2秒スプレー)した後、60℃に昇温した後掲の表1に示すリン酸塩処理液3により4秒間スプレー処理し、水洗、乾燥を行いリン酸亜鉛複合被覆鋼板5を作成した。

【0087】

【表1】

表1

	リン酸塩処理液組成 (g/L)									酸 比
	Zn	Ni	Mn	Mg	Ca	PO ₄	NO ₃	F	NO ₂	(全酸/ 濃縮液)
リン酸塩処理液1	0.8	3	0.5	-	0.5	10	7	2	0.5	17
リン酸塩処理液2	1.3	0.5	0.5	-	-	20	5	1.5	0.3	21
リン酸塩処理液3	1.4	3.2	-	0.7	-	12.5	13	0.5	-	10

【0088】(3) 塗料組成物

(3-1) 有機樹脂

表4に有機皮膜に用いた有機樹脂(1)(基体樹脂+硬化剤)を示す。なお、同表に示す基体樹脂A、Bと硬化剤a~e(ポリイソシアネート化合物)は下記に示す方法で作成した。

【0089】[基体樹脂]

(I) 還流冷却器、攪拌装置、温度計および窒素ガス吹込み装置を付属してある反応装置にエポコート1004(シェル化学(株)製エポキシ樹脂; 分子量約1600)1600gにベラルゴン酸(試薬)5.7g、キシレン80gを加え、170℃で反応させた。その後、減圧下でキシレンを除去し、反応中間体[A]を得た。

【0090】(II) 攪拌装置、還流冷却器、温度計、液体滴下装置を付属してある反応装置にエポコート1008(シェル化学(株)製エポキシ樹脂; 分子量約3750)1880g(0.5モル)とメチルイソブチルケトン/キシレン=1/1(重量比)の混合溶媒1000gを加えた後、攪拌加熱し、溶媒の沸点下で均一に溶解した。その後、70℃まで冷却し、液体滴下装置に分取したジ(n-プロパノール)アミン70gを30分間を要して滴下した。この間、反応温度を70℃に保持した。滴下終了後120℃で2時間保持し、反応を完結させた。得られた反応物を樹脂Aとする。樹脂Aの有効成分は86%である。

【0091】(III) 上記(II)と同じ反応装置に

(I)で得た反応中間体[A]1650gとキシレン1000gを秤取り、100℃に加熱し、これに液体滴下装置に分取したジエタノールアミン65gとモノエタノールアミン30gとを30分間を要して滴下した。その後120℃で2時間保持し、反応を完結させた。得られた反応生成物を樹脂Bとする。樹脂Bの有効成分は83%であった。

【0092】[硬化剤]

(a) 8官能イソシアネート(硬化剤a)

温度計、攪拌器および滴下ロート付還流冷却器を付属してある反応容器にイソホロジイソシアネート222重量部とメチルイソブチルケトン34重量部を秤取りし、均

一に溶解した後、メチルエチルケトンオキシム87重量部を前記滴下ロートから、70℃に保持した攪拌状態のイソシアネート溶液中に2時間を要して滴下した。その後、ソルビトル30、4重量部を加えて120℃に昇温し、120℃で反応させた。その後、この反応物のIR測定をし、

2250~2270cm⁻¹

のイソシアネート基による吸収がないことを確認し、ブチルセロソルブ50、4重量部を加え、硬化剤aを得た。この硬化剤aの有効成分は80%であった。

【0093】(b) 4官能イソシアネート(硬化剤b) 温度計、攪拌器および滴下ロート付還流冷却器を付属してある反応容器にイソホロジイソシアネート222重量部とメチルイソブチルケトン34重量部を秤取りし、均一に溶解した後、メチルエチルケトンオキシム87重量部を前記滴下ロートから、70℃に保持した攪拌状態のイソシアネート溶液中に2時間を要して滴下した。その後、ペンタエリスリトール34重量部を加えて120℃に昇温し、120℃で反応させた。その後、この反応物のIR測定をし、

2250~2270cm⁻¹

のイソシアネート基による吸収がないことを確認し、ブチルセロソルブ52重量部を加え、硬化剤bを得た。この硬化剤bの有効成分は80%であった。

【0094】(c) 3官能イソシアネート(硬化剤c) 温度計、攪拌器および滴下ロート付還流冷却器を付属してある反応容器にデュラネートTPA-100(HMDIのイソシアヌル環タイプ; 旭化成(株)製)550重量部とメチルイソブチルケトン34重量部を秤取りし、均一に溶解した後、メチルエチルケトンオキシム270重量部を前記滴下ロートから、70℃に保持した攪拌状態のイソシアネート溶液中に2時間を要して滴下した。その後、この反応物のIR測定をし、

2250~2270cm⁻¹

のイソシアネート基による吸収がないことを確認し、ブチルセロソルブ47重量部を加え、硬化剤cを得た。この硬化剤cの有効成分は90%であった。

【0095】(d) 2官能イソシアネート(硬化剤d)

タケネートB-870N (IPDIのMEKオキシムブ
ロック体:武田薬品工業(株)製)を硬化剤dとして用
いた。

【0096】(e)ヘキサメチレンジイソシアネート系
6官能イソシアネート(硬化剤e)

ヘキサメチレンジイソシアネート系の6官能イソシア
ネート化合物であるデュラネートMF-B80M (HMD
I系の6官能イソシアネートのオキシムブロック体:旭
化成工業(株)製)を硬化剤eとして用いた。

【0097】(3-2)防錆添加剤

*10

表2 めっき種

A	合金化熔融亜鉛めっき鋼板(めっき付着量60g/m ²)
B	電気亜鉛めっき鋼板(めっき付着量30g/m ²)
C	電気Zn-1.1%Ni合金めっき鋼板(めっき付着量30g/m ²)
D	熔融亜鉛めっき鋼板(めっき付着量90g/m ²)
E	電気Zn-1%Cu合金めっき鋼板(めっき付着量30g/m ²)
F	2層合金化熔融亜鉛めっき鋼板(めっき付着量:上層5g/m ² 、下層95g/m ²)
G	熔融Zn-5%A1-0.5%Mg合金めっき鋼板(めっき付着量90g/m ²)
H	熔融Zn-5.5%A1-1.6%Si合金めっき鋼板(めっき付着量75g/m ²)
I	熔融Zn-0.5%Mg合金めっき鋼板(めっき付着量150g/m ²)

【0102】

【表3】

*塗料組成物に使用した防錆添加剤を表5に示す。

【0098】(3-3)潤滑剤

塗料組成物に使用した固体潤滑剤を表6に示す。

【0099】(3-4)塗料組成物

本実施例で使用した塗料組成物を表7に示す。

【0100】(4)防錆油

表8に本実施例で用いた防錆油を示す。

【0101】

【表2】

表3 リン酸亜鉛被合処理鋼板

No.	めっき 鋼板*1	皮膜付着量 (g/m ²)	Ni含有率 (質量%)	Mn含有率 (質量%)	Mg含有率 (質量%)
1	A	1.1	2.6	2.8	-
2	B	0.7	1.0	2.8	-
3	C	0.8	0.2	1.8	-
4	D	1.0	2.0	3.0	-
5	B	0.8	5.6	-	0.3
6	B	1.0	5.5	-	0.5
7	E	1.0	1.0	2.5	-
8	F	1.0	2.7	3.0	-
9	G	1.0	2.8	3.2	-
10	H	1.0	2.8	3.2	-
11	I	1.0	2.1	3.2	-
12	B	1.0	3.0	-	-
13	B	1.0	-	3.5	-
14	B	0.7	0.1	0.5	-
15	B	1.0	2.0	0.5	-
16	B	1.1	3.0	4.0	-
17	B	1.1	0.5	5.5	-
18	B	1.0	4.5	4.0	-
19	B	1.1	5.5	4.0	-
20	B	1.0	-	-	-
21	B	-	-	-	-
22	B	0.2	1	2.4	-
23	B	0.5	1	2.7	-
24	B	1.5	2.8	3.1	-
25	B	2.0	2.8	3.1	-
26	B	2.5	2.8	3.1	-
27	B	3.0	2.8	3.1	-

*1 表2に示すめっき鋼板

[0103]

[表4]

表4 有機樹脂

No.	基体樹脂		硬化剤		触媒および配合量	区分*4
	種類*1	配合量*3	種類*2	配合量*3		
1	A	100部	a	5部	ジブチル錫ジラウレート0.2部	発明例
2	A	100部	a	25部	ジブチル錫ジラウレート1.0部	発明例
3	A	100部	b	25部	—	発明例
4	A	100部	b	50部	ジブチル錫ジラウレート2.0部	発明例
5	A	100部	c	50部	ジブチル錫ジラウレート2.5部	発明例
6	A	100部	c	60部	ジブチル錫ジラウレート4.0部	発明例
7	A	100部	b	25部	ナフテン酸コバルト 1.0部	発明例
8	B	100部	a	10部	ナフテン酸コバルト 2.0部	発明例
9	B	100部	b	50部	塩化第一スズ 1.0部	発明例
10	B	100部	c	25部	N-ニチルモルホリン 2.0部	発明例
11	B	100部	—	—	—	比較例
12	A	100部	a	100部	ジブチル錫ジラウレート1.0部	比較例
13	A	100部	d	25部	ジブチル錫ジラウレート1.0部	発明例
14	A	100部	e	5部	ジブチル錫ジラウレート0.2部	発明例
15	A	100部	e	25部	ジブチル錫ジラウレート1.0部	発明例
16	A	100部	e	10部	ナフテン酸コバルト 2.0部	発明例
17	A	100部	e	100部	ジブチル錫ジラウレート1.0部	比較例

*1 明細書本文に記載の樹脂A、B

*2 明細書本文に記載の硬化剤a～e

*3 配合量は固形分での重量部

*4 有機樹脂に関しての区分

[0104]

* * [表5]

表5 防錆添加剤

No.	名 称
1	日本アエロジル(株)製 AEROSIL R811 (乾式シリカ;疎水性)
2	日本アエロジル(株)製 AEROSIL R874 (乾式シリカ;疎水性)
3	日本アエロジル(株)製 AEROSIL R805 (乾式シリカ;疎水性)
4	日本アエロジル(株)製 AEROSIL R202 (乾式シリカ;疎水性)
5	日本アエロジル(株)製 AEROSIL 200 (乾式シリカ;親水性)
6	日本アエロジル(株)製 AEROSIL 380 (乾式シリカ;親水性)
7	日産化学工業(株)製 ETO-ST (オルガノシリカゾル;親水性)
8	徳山資源(株)製 ファイナル T-32(S) (湿式シリカ;沈降法・親水性)
9	富士デヴィソン化学(株)製 サイロイド244 (湿式シリカ;イタ法・親水性)
10	富士デヴィソン化学(株)製 SHIELDSEK (カルシウム交換剤;親水性)
11	リン酸亜鉛
12	リン酸カルシウム
13	W. R. Grace & Co.製 SHIELDSEK 2303 (Ca濃度の異なる)
14	リンモリブデン酸アルミニウム
15	リン酸アルミニウム

[0105]

[表6]

表6 潤滑剤

No.	潤滑剤種類	平均粒子径 (μm)	軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)
1	2酸化タングステン	3	-
2	2酸化モリブデン	3	-
3	グラファイト	3	-
4	酸化亜鉛	3	-
5	ポリエチレン	0.05	110
6	ポリエチレン	1	110
7	ポリエチレン	3	115
8	ポリエチレン	7	110
9	ポリエチレン	7	130
10	ポリエチレン	8	130
11	ポリエチレン	10	130
12	ポリエチレン	15	125
13	ポリエチレン	25	125
14	47酸化エチレン微細	3	-
15	ポリエチレン	7	97
16	ポリエチレン	7	100
17	ポリエチレン	7	135
18	ポリエチレン	7	137

【0106】

【表7】

表7-1 塗料組成物

No.	樹脂類 *1	配合量 *3	防錆添加剤類 *2	配合量 *3	溶剤類 *4	配合量 *3
1	1	100	5	65	8	30
2	2	100	5	65	8	30
3	3	100	5	65	8	30
4	4	100	5	65	8	30
5	5	100	5	65	8	30
6	6	100	5	65	8	30
7	7	100	5	65	8	30
8	8	100	5	65	8	30
9	9	100	5	65	8	30
10	10	100	5	65	8	30
11	11	100	5	65	8	30
12	12	100	5	65	8	30
13	13	100	5	65	8	30
14	14	100	5	65	8	30
15	15	100	5	65	8	30
16	16	100	5	65	8	30
17	17	100	5	65	8	30
18	18	100	1	65	8	30
19	18	100	2	65	8	30
20	18	100	3	65	8	30
21	18	100	4	65	8	30
22	18	100	6	65	8	30
23	18	100	7	65	8	30
24	18	100	8	65	8	30
25	18	100	9	65	8	30
26	18	100	10	65	8	30
27	18	100	11	65	8	30
28	18	100	12	65	8	30
29	18	100	13	65	8	30
30	18	100	14	65	8	30
31	18	100	15	65	8	30
32	18	100	5	65	1	30
33	18	100	5	65	2	30
34	18	100	5	65	3	30

[0107]

[表8]

表7-2

No.	樹脂種	配合量	防錆添加剤種	配合量	潤滑剤種	配合量
35	15	100	5	65	4	30
36	15	100	5	65	5	30
37	15	100	5	65	6	30
38	15	100	5	65	7	30
39	15	100	5	65	8	30
40	15	100	5	65	10	30
41	15	100	5	65	11	30
42	15	100	5	65	12	30
43	15	100	5	65	13	30
44	15	100	5	65	14	30
45	15	100	5	65	15	30
46	15	100	5	65	16	30
47	15	100	5	65	17	30
48	15	150	5	65	18	30
49	15	100	-	-	8	30
50	15	100	5	1	8	30
51	15	100	5	10	8	30
52	15	100	5	20	8	30
53	15	100	5	70	8	30
54	15	100	5	80	8	30
55	15	100	5	100	8	30
56	15	100	5	120	8	30
57	15	100	5	65	-	-
58	15	100	5	65	8	1
59	15	100	5	65	8	9
60	15	100	5	65	8	18
61	15	100	5	65	8	35
62	15	100	5	65	8	80
63	15	100	5	65	8	80
64	15	100	5	65	8	100
65	15	100	-	-	-	-

*1 表4に示される有機溶剤 *2 表5に示される防錆添加剤種

*3 重量部（固形分） *4 表6に示される潤滑剤種

【0108】

* * 【表9】

表8 防錆油

No.	名 称
1	防錆油（パーカー興産（株）製 NOX-RUST 530F）
2	防錆油（日本石油（株）製 ダブニオイルコートSK）
3	洗浄防錆油（スギムラ化学（株）製 プレトン R303P）
4	洗浄防錆油（スギムラ化学（株）製 プレトン R352L）
5	洗浄防錆油（日本石油（株）製 ラストクリーンK）
6	洗浄防錆油（日本石油（株）製 P-1600B）
7	潤滑防錆油（パーカー興産（株）製 NOX-RUST 550HN）
8	潤滑防錆油（パーカー興産（株）製 NOX-RUST M4-10）

【0109】以上の様にして作成した表面処理鋼板の構成および、潤滑性、耐パウダリング性、耐食性、塗料密着性、の評価結果を表9に示す。

【0110】なお、各特性の評価方法は以下の通りである。

【0111】潤滑性

下記摺動条件での引き抜き力を測定し、摩擦係数＝（引き抜き力）／（加圧力）により評価した。その評価基準は下記の通りである。

50 【0112】

(摺動条件)

工具接触面積: 50mm×10mm 工具材質: SKD11

加圧力: 400kgf 摺動速度: 0.2m/min

(評価基準)

◎: 0.15以下

○: 0.15超0.17以下

△: 0.17超0.20以下

×: 0.20超

耐バウダリング性

供試材を30mm幅に剪断し、ビードの先端半径: 0.5mm、ビード高さ: 4mm、押し付け力: 500kgf、引き抜き速度: 200mm/minでドロワービードテストを行った後、ビード部で摺動を受けた部分を接着テープで剥離し、テスト前後の単位面積当たりのめっき剥離量を測定した。その評価基準は以下の通りである。

【0113】

◎: 2g/m² 未満○+: 2g/m² 以上、3g/m² 未満○: 3g/m² 以上、4g/m² 未満△: 4g/m² 以上、6g/m² 未満×: 6g/m² 以上

耐食性

1) 無塗装耐食性

供試材に脱脂(日本バーカライジング(株)製FCL4*

(塗装(3コート))

リン酸亜鉛処理: SD8500MZ(標準条件)

電着塗装: V20 膜厚20μm

中塗り塗装: OTO870(ホワイトカラーシーラー) 膜厚35μm

上塗り塗装: OTO647PT(シャストホワイト) 膜厚35μm

(複合腐食試験サイクル)

塩水噴霧10分→乾燥15分→湿潤75分→乾燥18

0分→湿潤80分

(評価基準)

◎: 3mm未満

○+: 3mm以上、4mm未満

○: 4mm以上、5mm未満

△: 5mm以上、6mm未満

×: 6mm以上

塗装性

1) 塗料密着性1

試験片に脱脂を行った後、市販塗料デリコン700で30μmの塗装を施し、この試験片を沸騰水に120分浸漬後、塗膜に1mm間隔のゴバン目を100個刻み、5mmのエリクセン押し出し加工を行い、加工部を接着テ*

(塗装(3コート))

リン酸亜鉛処理: SD8500MZ(標準条件)

電着塗装: V20 膜厚20μm

中塗り塗装: OTO870(ホワイトカラーシーラー) 膜厚35μm

上塗り塗装: OTO647PT(シャストホワイト) 膜厚35μm

(評価基準)

*460(45℃、120秒浸漬)を行い、端部および裏面をテープシールした後、下記の複合腐食試験サイクルの腐食促進試験を施し、8サイクル後の赤錆発生程度で評価した。なお、評価基準を下記に示す。

【0114】(複合腐食試験サイクル)

塩水噴霧 35℃ 4時間

→乾燥 60℃ 2時間

→95%RH湿潤 50℃ 4時間

(評価基準)

◎: 赤錆発生無し

○+: 赤錆面積率25%未満

○: 赤錆面積率25%以上、50%未満

△: 赤錆面積率50%以上、75%未満

×: 赤錆面積率75%以上

2) 塗装後耐食性

供試材に下記に示す3コート塗装を行った後、カッターナイフでクロスカットし、端部および裏面をテープシールした後、下記の複合腐食試験サイクルの腐食促進試験を施し、300サイクル後のクロスカット部から片面膨れ幅で評価した。なお、評価基準を下記に示す。

【0115】

30×ーブを粘着・剥離して塗膜の残存率で評価した。その評価基準は下記の通りである。

【0116】

◎: 剥離無し

○: 剥離率3%未満

△: 剥離率3%以上、10%未満

×: 剥離率10%以上

2) 塗料密着性2

供試材に、下記1に示す3コート塗装を行った後、塗装後24時間以上経時させた後、50℃のイオン交換水中に240時間浸漬した後、試験片を取り出し、取り出し直後30分以内に、塗膜に1mm間隔のゴバン目を100個刻み、接着テープを粘着・剥離して塗膜の残存率で評価した。その評価基準は下記に示す。

【0117】

50 ◎: 剥離無し

○：剥離率3%未満

△：剥離率3%以上、10%未満

×：剥離率10%以上

溶接性

先端径4.5mmのCF型電極、加圧力250kgf、

スクイズ時間：36サイクル/60Hz、通電時間14

サイクル/60Hz、溶接電流：チリ発生直前電流値で

供試材と軟鋼板をそれぞれ25点ずつ溶接する混合打点

による連続打点試験を行い、連続打点性で評価した。そ*

*の評価基準は以下の通りである。

【0118】

◎：1500点以上

○：1000点以上1500点未満

△：500点以上1000点未満

×：500点未満

【0119】

【表10】

表9-1

区分	No.	リン酸 亜鉛板 含炭量 鋼板*1	塗料組成物*2	有機系皮膜 膜付量 (g/m ²)	乾燥温度 (°C)	防錆油 塗量 (g/m ²)	防錆油 付量 (g/m ²)	潤滑性	耐バウダ リング性	耐食性				溶接性
										無塗装 耐食性	塗装後 耐食性	塗料組成物 耐食性1	塗料組成物 耐食性2	
焼	1	1	15	0.6	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	2	2	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	3	3	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	4	4	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
焼	5	5	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	6	6	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	7	7	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	8	8	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	9	9	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
焼	10	10	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
焼	11	11	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
焼	12	12	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
焼	13	13	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	14	14	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	15	15	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	16	16	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	17	17	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	18	18	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼	19	19	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比	20	20	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	△	×	△	◎

【0120】

【表11】

表9-2

区分	No.	リン酸 亜鉛複 合被覆 鋼板*1	塗料組成物*2	有機系皮 膜付着量 (g/m ²)	乾燥 温度 (℃)	防 錆 油 x3	助溶油 付着量 (g/m ²)	潤滑 性	耐バウダ リング性	耐食性				接 性
										無塗装 耐食性	塗装後 耐食性	塗料密 着性1	塗料密 着性2	
比	21	21	15	0.5	120	2	1	△	○	△	×	×	×	◎
発	22	22	15	0.5	120	2	1	○	○	○	○	○	○	◎
発	23	23	15	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	24	24	15	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	25	25	15	0.5	120	2	1	○+	○	◎	◎	◎	◎	○
発	26	26	15	0.5	120	2	1	○	○	◎	◎	◎	◎	△
比	27	27	15	0.5	120	2	1	△	×	◎	◎	◎	◎	×
発	28	2	1	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	29	2	2	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	30	2	3	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	31	2	4	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	○+	◎	◎	◎
発	32	2	5	0.8	120	2	1	◎	◎	○+	○	◎	◎	◎
発	33	2	6	0.8	120	2	1	◎	◎	○+	○	○	◎	◎
発	34	2	7	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	35	2	8	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	36	2	9	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	○+	◎	◎	◎
発	37	2	10	0.8	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
比	38	2	11	0.8	120	2	1	◎	◎	×	×	×	○	◎

[0121]

[表12]

表9-3

区分	No.	リン酸 亜鉛酸 合液置 換*1	塗料組 成物*2	有機系反 應付着量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	乾燥 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	防 錆 油 *3	防錆油 付着量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	耐 溶 性	耐ハバウダ リンダ性	耐食性				溶 液 性
										無塗膜 耐食性	塗膜後 耐食性	塗料密 着性1	塗料密 着性2	
比	39	2	12	0.8	120	2	1	◎	◎	△	×	△	△	◎
発	40	2	13	0.8	120	2	1	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
発	41	2	14	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	42	2	15	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	43	2	16	0.8	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比	44	2	17	0.8	120	2	1	◎	◎	△	△	△	○	◎
発	45	2	1	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○	◎	◎	◎
発	46	2	2	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	47	2	3	0.5	120	2	1	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
発	48	2	4	0.5	120	2	1	◎	◎	○	△	◎	◎	◎
発	49	2	7	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○	◎	◎	◎
発	50	2	8	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	51	2	14	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	○+	◎	◎	◎
発	52	2	18	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	53	2	18	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	54	2	19	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	55	2	20	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	56	2	21	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表9-4

区 分	No.	リン酸 亜鉛複 合被覆 鋼板#1	塗料組 成物#2	有機系成 膜付着量 (g/m ²)	乾燥 温度 (°C)	防 錆 油 #3	防錆油 付着量 (g/m ²)	潤 滑 性	耐/バウダ リンダ性	耐食性				溶 接 性
										無塗装 耐食性	塗装後 耐食性	塗料密 着性1	塗料密 着性2	
発	57	2	22	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	58	2	23	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	59	2	24	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	60	2	25	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	61	2	26	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	62	2	27	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	63	2	28	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	64	2	29	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	65	2	30	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	66	2	31	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	67	2	32	0.5	120	2	1	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発	68	2	33	0.5	120	2	1	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発	69	2	34	0.5	120	2	1	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
発	70	2	35	0.5	120	2	1	○+	○	◎	◎	◎	◎	◎
発	71	2	36	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	○+	◎	◎	◎
発	72	2	37	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	○+	◎	◎	◎
発	73	2	38	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	74	2	39	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0128]

[表14]

表9-5

区分	No.	リン酸 亜鉛複 合被覆 鋼板*1	塗料組 成物*2	有機系皮 膜付着量 (g/m ²)	乾燥 温度 (°C)	防 錆 油 *3	防錆油 付着量 (g/m ²)	潤滑 性	耐バウダ リング性	耐食性				溶接性
										無塗装 耐食性	塗装後 耐食性	塗料密 着性1	塗料密 着性2	
発	75	2	40	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	76	2	41	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	77	2	42	0.5	120	2	1	◎	○+	◎	○+	◎	◎	◎
発	78	2	43	0.5	120	2	1	○	○	○+	○	◎	◎	◎
発	79	2	44	0.5	120	2	1	◎	○	◎	◎	○	◎	◎
発	80	2	45	0.5	120	2	1	○+	○	◎	◎	◎	◎	◎
発	81	2	46	0.5	120	2	1	○+	○+	◎	◎	◎	◎	◎
発	82	2	47	0.5	120	2	1	○+	○+	◎	◎	◎	◎	◎
発	83	2	48	0.5	120	2	1	○+	○	◎	◎	◎	◎	◎
発	84	2	49	0.5	120	2	1	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
発	85	2	50	0.5	120	2	1	◎	◎	○+	○	◎	◎	◎
発	86	2	51	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	○+	◎	◎	◎
発	87	2	52	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	88	2	53	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	89	2	54	0.5	120	2	1	◎	○+	◎	◎	◎	◎	◎
発	90	2	55	0.5	120	2	1	○+	○+	○+	◎	◎	◎	◎
発	91	2	56	0.5	120	2	1	○+	○	○	○	○	◎	◎
発	92	2	57	0.5	120	2	1	○	○	◎	◎	◎	◎	◎

表9-6

区分	No.	リン酸 亜鉛液 合被覆 鋼板*1	塗料組 成物*2	有機系溶 媒付着量 (g/m ²)	乾燥 温度 (°C)	防 錆 油 *3	防錆油 付着量 (g/m ²)	滑 溜 性	耐バウダ リング性	耐食性				溶 接 性
										無塗装 耐食性	塗装後 耐食性	塗料密 着性1	塗料密 着性2	
発	93	2	58	0.5	120	2	1	○+	○	◎	◎	◎	◎	◎
発	94	2	59	0.5	120	2	1	◎	○+	◎	◎	◎	◎	◎
発	95	2	60	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	96	2	61	0.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	97	2	62	0.5	120	2	1	◎	○+	◎	◎	◎	◎	◎
発	98	2	63	0.5	120	2	1	○+	○+	◎	◎	◎	◎	◎
発	99	2	64	0.5	120	2	1	○	○	◎	○+	○	○	◎
発	100	2	65	0.5	120	2	1	○	○	○	○	◎	◎	◎
比	101	2	15	0	120	2	1	△	△	×	×	○	◎	◎
発	102	2	15	0.05	120	2	1	○	○	○	○	○	○	◎
発	103	2	15	0.1	120	2	1	◎	○+	○	○	◎	◎	◎
発	104	2	15	0.2	120	2	1	◎	◎	○+	○+	◎	◎	◎
発	105	2	15	0.3	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	106	2	15	0.7	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	107	2	15	1	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
発	108	2	15	1.5	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
発	109	2	15	2	120	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
発	110	2	15	0.5	40	2	1	○	○	△	△	△	△	◎

[0125]

[非10]

表9-7

区分	No.	リン酸亜鉛被覆鋼板*1	塗料組成物*2	有機系皮膜付着量 (g/m ²)	乾燥温度 (°C)	防錆油*3	防錆油付着量 (g/m ²)	潤滑性	耐ハウダ リング性	耐食性				溶接性
										無塗装 耐食性	塗装後 耐食性	塗料密着性1	塗料密着性2	
発	111	2	15	0.5	50	2	1	◎	◎+	◎	◎	◎	◎	◎
発	112	2	15	0.5	80	2	1	◎	◎	◎+	◎+	◎	◎	◎
発	113	2	15	0.5	100	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	114	2	15	0.5	170	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	115	2	15	0.5	200	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	116	2	15	0.5	300	2	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	117	2	15	0.5	120	1	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	118	2	15	0.5	120	3	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	119	2	15	0.5	120	4	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	120	2	15	0.5	120	5	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	121	2	15	0.5	120	6	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	122	2	15	0.5	120	7	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	123	2	15	0.5	120	8	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	124	2	15	0.5	120	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	125	2	15	0.5	120	2	0.01	◎	◎+	◎	◎	◎	◎	◎
発	126	2	15	0.5	120	2	0.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	127	2	15	0.5	120	2	3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	128	2	15	0.5	120	2	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発	129	2	15	0.5	120	2	15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

*1 表3に示されるリン酸亜鉛被覆鋼板

*2 表7に示される塗料組成物

*3 表8に示される防錆油

【0126】

* 料密着性、溶接性にも優れていることから、自動車用、

【発明の効果】以上述べたように、本発明のリン酸亜鉛

家庭用および建材用表面処理鋼板として極めて有用な

合被覆鋼板は、優れた潤滑性、耐食性を示し、しかも塗*40 のである。

フロントページの続き

(72)発明者 三好 達也

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 山下 正明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

F ターム(参考) 4D075 AE03 BE75X CA08 CA13
 CA33 CA43 DA06 DB02 DC12
 EA37 EB13 EB16 EB33 EB38
 EB53 EB56 EB57 EC01 EC03
 EC10 EC15 EC53 EC54
 4F100 AA04C AA04D AA04H AA09H
 AA20D AA20H AB03B AB09C
 AB14 AB16C AB18A AB31
 AH01E AH08H AJ11H AK04D
 AK04H AK18D AK18H AK51D
 AK53D AL05D AL06D BA04
 BA05 BA07 BA10B BA10D
 CA02 CA14D CA30D DE01D
 DE01H EH71A G807 G832
 G848 JA04D JA04H JA13C
 JA13D JA13E JA20D JA20H
 JB02 JB02E JK06 JL00
 JL08H YY00C YY00D YY00E
 YY00H
 4K026 AA02 AA07 AA09 AA12 AA13
 AA22 BA01 BA04 BA12 BB04
 BB06 BB08 BB10 CA16 CA18
 CA23 CA39 CA41 DA15 DA16
 EB08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-179874

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B05D 7/14
C23C 22/00
C23C 22/18
C23C 22/22

(21)Application number : 11-374905

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : URATA KAZUYA
KUBOTA TAKAHIRO
MIYOSHI TATSUYA
YAMASHITA MASAOKI

(54) ZINC PHOSPHATE COMPOSITE TREATED STEEL PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an environment compatible chromium-free surface treated steel panel excellent in corrosion resistance, powdering resistance, lubricity, paint adhesion and weldability.

SOLUTION: A zinc phosphate composite treated steel panel excellent in corrosion resistance, powdering resistance, lubricity and paint adhesion is obtained by providing a zinc phosphate composite film layer containing at least one element selected from nickel, manganese and magnesium on the surface of a galvanized steel panel in a deposition amount of 0.3-2.5 g/m² as a first layer and providing an organic film based on an organic resin on the film layer as a second layer. Which is an epoxy type resin wherein 5-80 parts by weight (solid) of a polyisocyanate compound having at least two isocyanate groups in one molecule thereof is compounded with 100 parts by weight (solid) of a substrate resin wherein at least one basic nitrogen atom and at least two primary hydroxyl groups are added to a terminal of an epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

3700ES *

and INP11 are not responsible for any gas caused by the use of this translation

is document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original isely.

** shows the word which can not be translated.
the drawings, any words are not translated.

RMS

m(s))

in 1) The coating weight 0.2 containing at least one sort chosen as the front face of a zinc an plating steel plate from nickel, manganese, and magnesium as the 1st layer - 2.5 g/m² it a phosphoric-acid zinc compound coat layer. The phosphoric-acid zinc compound
essing steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having this organic em coat which uses as a principal component the organic resin shown in the upper part as 2nd layer coat at following (1), powdering-proof nature, lubricity, and coating adhesion.
oxy system resin which mixed the poly isocyanate compound which has at least two yante radicals in 1 molecule at a rate of 5 ~ 20 weight section (acid content) to the base i 100 weight section (acid content) which added at least one basic nitrogen atom and the at ; two let class hydroxy groups to the end of an epoxy resin.

an 2) The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in the corrosion stance according to claim 1 characterized by containing at least one sort chosen from nickel, manganese, and magnesium into the phosphoric-acid zinc coat whose number is the 1st, and for content being total, and being 0.5 to 8.5 mass %, powdering-proof nature, lubricity, and ing adhesion.

an 3) The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in the corrosion stance according to claim 1 or 2 characterized by the organic system coat whose number is 2nd containing a solid lubricant and/or a rust-proofing additive, powdering-proof nature, city, and coating adhesion.

an 4) The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in the corrosion stance according to claim 3 characterized by being at least one sort as which a rust-proofing ive is chosen from a silica and phosphate, powdering-proof nature, lubricity, and coating elion.

an 5) The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in the corrosion stance according to claim 4 characterized by including a dry type silica as a silica, jering-proof nature, lubricity, and coating adhesion.

an 6) The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in the corrosion stance according to claim 4 characterized by including calcium exchange silica as a silica, jering-proof nature, lubricity, and coating adhesion.

an 7) The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in corrosion

stance given in any 1 term of claims 4-6 characterized by the specific surface area of a being 20-1000m² / g, powdering-proof, lubricity, and coating adhesion.

an 8) The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in the corrosion stance according to claim 4 to 7 characterized by the thing for which phosphate is chosen : calcium, aluminum, and zinc phosphate, and which is one sort at least, powdering-proof ra, lubricity, and coating adhesion.

an 9) The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in corrosion stance given in any 1 term of claims 3-8 characterized by a solid lubricant being at least one chosen from polyethylene wax, polytetrafluoroethylene resin, and boron nitride, powdering-f nature, lubricity, and coating adhesion.

[Claim 10] The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 3 to 9 characterized by the mean particle diameter of a solid lubricant being 0.05-25 micrometers, powdering-proof, lubricity, and coating adhesion.

[Claim 11] The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 9 or 10 characterized by the softening temperature of polyethylene wax being 100 degrees C - 135 degrees C, powdering-proof nature, lubricity, and coating adhesion.

[Claim 12] Corrosion resistance given in any 1 term of claims 1-11 characterized by the poly isocyanate compound contained in organic resin (1) being a polyfunctional poly isocyanate compound which has at least three isocyanate radicals in 1 molecule, powdering-proof nature, lubricity, a coating adhesion ***** phosphoric-acid zinc compound processing steel plate.

[Claim 13] The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in corrosion resistance given in any 1 term of claims 1-11 characterized by the polyfunctional poly isocyanate compound contained in organic resin (1) being a polyfunctional poly isocyanate compound which has at least six isocyanate radicals in 1 molecule, powdering-proof nature, lubricity, and coating adhesion.

[Claim 14] The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in corrosion resistance given in any 1 term of claims 1-11 characterized by the polyfunctional poly isocyanate compound contained in organic resin (1) being a polyfunctional poly isocyanate compound which has at least six isocyanate radicals in 1 molecule, powdering-proof nature, lubricity, and coating adhesion.

[Claim 15] The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate the content of the rust-proofing additive contained in an organic system coat excellent [steel plate] in corrosion resistance given in any 1 term of claims 3-15 characterized by being the 1 ~ 100 weight section, powdering-proof nature, lubricity, and coating adhesion to the organic resin (1) 100 weight section by acid content.

[Claim 17] The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate the content of the solid lubricant contained in an organic system coat excellent [steel plate] in corrosion resistance given in any 1 term of claims 3-16 characterized by being i ~ 80 weight section, powdering-proof nature, lubricity, and coating adhesion to the organic (resin i) 100 weight section by solid content.

[Claim 18] The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in corrosion resistance given in any 1 term of claims 1-17 characterized by the coating weight of an organic system coat being 0.05-1.5m² / g, lubricity, and coating adhesion.

[Claim 19] The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate excellent in corrosion resistance given in any 1 term of claims 1-18 characterized by having the slushing oil membrane layer of coating weight 0.01 ~ 10 g/m² in the outermost layer, lubricity, and coating adhesion.

[Translation done.]

NOTICES *

and [0011] are not responsible for any
 loss caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
 exactly.

※ shows the word which can not be translated.
 the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

Detailed Description of the Invention]

[1]

As the invention, the phosphoric-acid zinc processing steel plate with which this invention
 is the base the zinc system plating steel plate used for an automobile car body, home
 trunks, etc. --- it is --- corrosion resistance, powdering-proof nature, lubricity and coating
 adhesion --- excellent --- in addition --- and in order not to perform sealing by the chromic-acid
 solution, it is related with the phosphoric-acid zinc compound processing steel plate of an
 environment-friendly environmental harmony mold.

[2]

As the Prior Art Conventionally, as a surface treated steel sheet for the automobile
 body, it was in use that the electro Zn-nickel alloy-plating steel plate, the organic compound
 zinc steel plate (electro Zn-nickel alloy-plating steel plate + chromate film + organic coat),
 the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet were used. However, examination which
 is to use a cheaper pure galvanized steel sheet as a steel plate for the automobile bodies
 is a viewpoint of a cost cut is performed in the automobile in recent years. However, the
 ing layer of the pure galvanized steel sheet itself was soft, since the melting point was low, it
 easy to weld plating and a tool at the time of press forming, and by processing of the part
 re a configuration is complicated, there is a problem of being easy to produce a press-crack
 , and development of the ingredient which was excellent in the moldability was called for
 n, the following techniques are proposed.

[3] (1) The phosphoric-acid zinc processing steel plate which zinc and Linn become the
 t face of a zinc content metal plating steel plate from a specific weight ratio, and has the
 phosphoric-acid zinc coat layer which weight-ratio specific [--- contains a specific metal, and has
 a coating oil layer further in the upper layer is proposed by JP 7-138764A (it is hereafter
 referred to as the advanced technology 1).

[4] (2) The manufacture approach of an electroplating steel plate of having excellent in
 work by the high whiteness degree characterized by processing an electrolytic zinc-coated
 on steel sheet on specific processing conditions using the processing liquid which contains
 phosphoric-acid ion, zinc ion, magnesium ion, nickel ion, etc. with a specific content is indicated
 by JP 99-049086A (it is hereafter described as the advanced technology 2).

[5] However, although a certain amount of [the phosphoric acid zinc processing steel plate
 related with the above-mentioned advanced technology 1 and 2] lubricative improvement be
 noted, since the improvement effectiveness had not a thing but the structure where a
 phosphoric acid zinc coat be porous again of satisfying level, it is hard to turn around
 propagating like the interior of the doubling flange of the automobile body, or the turning
 portion, and the corrosion resistance in the part in which after electropainting tend to exist in
 condition that a steel plate be unserved be inferior. Furthermore, the coating adhesion
 on the multilayer paint film of two or more quart by which the electropainting steel plate
 is manufactured by the technique indicated by the above-mentioned advanced technology 2 is
 not to the steel plate for automobile car bodies, and the corrosion resistance after paint were
 the things of sufficient level.

[0006] Moreover, as a technique which raises the corrosion resistance of a phosphoric-acid zinc
 processing steel plate, after treatment called *** processing (sealing) by the chromic-acid
 system water solution was conventionally performed after phosphoric-acid zinc processing in the
 steel plate field for household electric appliances. However, with the sealing technique of this
 conventional phosphoric-acid zinc processing steel plate, since the hexavalent chromium which
 is the atmospheric control matter is included, development of the technique which does not
 contain chromium is desired, and the following techniques are proposed.

[0007] (3) After performing phosphate processing to cold rolled sheet steel and a galvanized
 steel sheet, the approach of carrying out after treatment of the chelating agent with the
 processing liquid used as a principal component immediately is proposed by JP 58-138973A (it is
 hereafter described as the advanced technology 3).

[0008] (4) After performing phosphate processing to a galvanized steel sheet, the paint
 pretreatment approach of the zinc system plating steel plate characterized by processing in the
 water solution containing polyacrylic acid and aromatic series polyhydric alcohol is proposed by
 JP 59-107294A (it is hereafter described as the advanced technology 4).

[0009] (5) The composite-coatings steel plate excellent in the endurance which has the
 phosphate coat of 1 ~ 2 g/m² or a Zn-nickel alloy plating, and has a 5~10-micrometer
 macromolecule coat in the upper layer further is proposed by JP 83-49113 (it is hereafter
 described as the advanced technology 5).

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there are the respectively following
 problems in the conventional phosphoric-acid zinc processing steel plate mentioned above
 [0011] That is, since the usual phosphoric-acid zinc coat is being used for the phosphoric-acid
 zinc processing steel plate shown in the above-mentioned advanced technology 3 and 4, it does
 not have the coating adhesion of level demanded as a steel plate for automobiles moreover ---
 organic system sealing currently indicated with these advanced technology --- like the assembler
 of an automobile car body --- (--- shear ---> press ---> welding ---> alkaline-degreasing --->
 formation --- by the inside of ---> electropolishing ---), and finishing) since a coat dissolves or
 deteriorated, corrosion resistance was inferior with contact in alkali or an acid solution.

[0012] Since the usual phosphoric-acid zinc coat is being used for the phosphoric-acid zinc
 processing steel plate shown in the above-mentioned advanced technology 5 like the above-
 mentioned advanced technology 3 and 4, it does not have the coating adhesion of level
 demanded as a steel plate for automobiles. Moreover, in order that not only welding by spot
 welding is difficult, but [since organic system coat thickness is very as thick as 5~10
 micrometers,] a coat might exfoliate easily (that is, it is inferior to powdering-proof nature) and
 this exfoliation object might degrade lubricity by bending bending return by the top of head at the
 time of press forming, press-forming nature was also inferior.

[0013] Thus, in a Prior art, it was not what can satisfy all corrosion resistance, powdering-proof
 nature, lubricity, the coating adhesion, and weldability, then, the thing by which this invention was
 made in view of the problem of such a conventional technique --- it is --- corrosion resistance,
 powdering-proof nature, lubricity, coating adhesion, and weldability --- exceeding --- in addition ---
 and it aims at offering the surface treated steel sheet of the environmental harmony mold which
 does not contain chromium.

[0014]

[Means for Solving the Problem] This invention persons acquired the following knowledge, as a
 result of repeating examination wholeheartedly about the relation between the coat configuration
 and corrosion resistance of a phosphoric-acid zinc compound processing steel plate, lubricity,
 coating adhesion, and weldability.

(1) It is effective in corrosion resistance, coating adhesion, and lubricative improvement to
 consider as the two-layer structure which prepared the organic system coat which uses as a
 principal component the organic resin which is made to form a specific phosphoric-acid zinc coat
 as the 1st layer, and becomes the upper layer of a phosphoric-acid zinc coat from a specific
 epoxy resin and the specific poly isocyanate compound further. Moreover, corrosion resistance
 improves further by making the number of the isocyanate radicals in polyfunctional poly

vanate increase.

5) (2) By making an organic system coat contain a specific rust-proofing additive with a specific content, corrosion resistance improves further, without degrading lubricity, coating adhesion, and weldability.

6) (3) By making an organic system coat contain specific lubricant with a specific content, lubricity improves further, without degrading corrosion resistance, coating adhesion, and weldability.

7) (4) Lubricity, corrosion resistance, coating adhesion, weldability, and powdering-proofness improve by optimizing the coating weight of the phosphoric-acid zinc compound coat. The number is the 1st, and the coating weight of the organic system coat whose number is 2nd.

8) It is characterized by making this invention based on such knowledge, and consisting of following configurations.

9) This invention as the 1st layer on the front face of a zinc system plating steel plate alloy, nickel. The coating weight 0.2 containing at least one sort chosen from manganese and sodium - 2.5 g/m² It has a phosphoric-acid zinc compound coat layer. The phosphoric-acid compound processing steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by the organic system coat which uses as a principal component the organic resin shown in upper part as the 2nd layer coat at following (1), powdering-proof nature, lubricity, and adhesion is offered.

10) Zinc system resin which mixed the poly isocyanate compound which has at least two isocyanate radicals in 1 molecule at a rate of 5 - 50 weight section (solid content) to the base resin, 100 weight section (solid content) which added at least one basic nitrogen atom and the at least two 1st class hydroxy groups to the end of an epoxy resin.

11) In this invention, at least one sort of content chosen from the nickel in said phosphoric-zinc coat, manganese, and magnesium is total, and it is desirable that it is 0.5 to 2.5 mass %. Further, it is desirable that said organic system coat contains a rust-proofing additive and/or a lubricant. Furthermore, as for a rust-proofing additive it is desirable that it is at least one chosen from a silica and phosphate. It is desirable that a dry type silica or calcium exchange is included as a silica, and, as for the specific surface area of a silica, it is desirable that it is 20-1000m² / g. Moreover, as for phosphate, it is desirable that it is at least one sort chosen from calcium, aluminum, and zinc phosphate.

12) Moreover, as for a solid lubricant, it is desirable that it is at least one sort chosen from ethylene wax (softening temperature is 100-135 degrees C suitably), polytetrafluoroethylene, and boron nitride, and, as for the mean particle diameter, it is desirable that it is 0.05-25 micrometers.

13) Furthermore, in this invention, preferably in 1 molecule, the poly isocyanate compound contained in said organic resin (1) may be a polyfunctional poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals still more preferably, and may be the polyfunctional object of the methylene diisocyanate which has six or more isocyanate radicals in 1 molecule four or five pieces more preferably three or more pieces.

14) In this invention, it is desirable that the content of the rust-proofing additive contained in organic system coat is the 1 - 100 weight section to the organic resin (1) 100 weight section in solid content, and it is desirable that the content of a solid lubricant is 1 - 90 weight section to the organic resin (1) 100 weight section in solid content.

15) Moreover, it is desirable that the coating weight of an organic system coat is 0.05-0.2 / g.

16) Moreover, it is desirable to have the slushing oil membrane layer of coating weight 0.01 - 0.2 / m² in the outermost layer.

17) Hereafter, the detail of this invention is explained with the reason of the invention.

18) As a steel plate used as the substrate of the zinc system plating steel plate used by this invention, the cold rolled sheet steel (DDQ) for cold-rolled-sheet-steel (DDQ) high deep drawing

For deep drawing, all the cold rolled sheet steel for elasticity processing that results in the cold rolled sheet steel (DDQ) for super-deep drawing, all the high-tensile-steel plates that result in the common high-tensile-steel plate exceeding a high-tensile-steel plate with comparatively low level on the strength to 350MPa(s) which can be burned and have hardenability, the hot rolled sheet steel which carried out decapling can be used from the cold rolled sheet steel for general processing (DDQ).

[0029] As a plating layer of a zinc system plating steel plate, they are Zn plating and a Zn-nickel alloy plating (nine to nickel content 15 mass %). A Zn-Fe alloy plating (five to Fe content 25 mass % or 60 to 90 mass %), a Zn-Mn alloy plating (30 to Mn content 60 mass %), a Zn-Co alloy plating (0.5 to Co content 15 mass %), a Zn-Cr alloy plating (five to Cr content 30 mass %), a Zn-aluminum alloy plating (three to aluminum content 60 mass %), etc. are mentioned. Moreover, each above-mentioned plating component can be made to contain oxides, such as alloy elements, such as Cu, Fe, nickel, and Cr, a silica, an alumina, and a poorly soluble chromate, salts, a polymer, etc. Moreover, it can also consider as the double layer plating which galvanized congener or two or more sorts of things of a different kind among the above-mentioned plating layers.

[0030] As a plating steel plate, half-closed-eyes attachment plating, such as nickel, may be beforehand performed to a steel plate side, and the various above plating may be performed on it.

[0031] These plating can be formed by both the electrolytic decomposition process specification and the gas-solution-phase method.

[0032] As plating coating weight, they are 10 g/m². It is desirable that it is above. Plating coating weight is 10 g/m². In the following, since corrosion resistance is inferior, there is a problem.

Moreover, the case of a Zn-nickel alloy plating, a Zn-Fe alloy plating, a Zn-Mn alloy plating, a Zn-Co alloy plating, and a Zn-Cr alloy plating --- 60 g/m² since powdering-proof nature is inferior when it exceeds --- plating coating weight --- 10 - 60 g/m² *s --- carrying out is desirable. In order to secure further more advanced corrosion resistance and powdering-proof nature, plating coating weight is 15 - 60 g/m². Carrying out is desirable.

[0033] Moreover, when the phosphoric-acid zinc compound coat mentioned later is formed in a plating coat front face, in order to make it neither a coat defect nor nonuniformity arise, the need is accepted. On a plating coat front face beforehand Alkaline degreasing, solvent degreasing, surface control processing (For example, basing on the acidity or the alkaline water solution containing at least one sort of metal ions chosen from (1) nickel ion, Cu ion, Fe ion, and Zn ion and processing) (2) it is also possible to process processing contacted in a lithium

colloid water solution processing which etches the upper layer of the metallic oxide currently formed in the front face of (3) plating steel plate using chelated compounds, such as inorganic acids, organic acids, and EDTA, NTA. As mentioned above, the effectiveness of this invention can be acquired even when which [these] steel plate is used as a substrate

[0034] The phosphoric-acid zinc compound processing steel plate concerning this invention forms a phosphoric-acid zinc coat in the upper part of these zinc system plating steel plate as the 1st layer, and forms an organic system coat in the upper part as the 2nd layer. The phosphoric-acid zinc coat of the 1st layer contributes also to lubricative improvement by raising coating adhesion according to an anchor effect, and preventing direct contact in a steel plate and a tool at the time of sliding

[0035] In this invention, the phosphoric-acid zinc coat containing at least one sort chosen from nickel, manganese, and magnesium is used. This coat is presumed to exist in the form permuted by the above-mentioned metal which same zinc in a phosphoric-acid zinc coat contains in this coat, and, thereby, the corrosion resistance and powdering-proof nature which the interaction with the organic system coat which is the upper layer worked, and were excellent, lubricity, and coating adhesion are acquired for the first time.

[0036] At least one sort of desirable contents chosen from the nickel in a phosphoric-acid zinc coat, manganese, and magnesium are total, and are 0.5 to 2.5 mass %. Corrosion resistance, lubricity, and coating adhesion improve further by making the total content of these metals in this coat into this range. Moreover, when you need especially excellent corrosion resistance and

ing adhesion, it is more desirable to make the total content of nickel, manganese, or zirconium into 2.5 to 7 mass %. Furthermore, corrosion resistance and coating adhesion improve with stage by making nickel contain as an indispensable component in the range of 1 to 5.5 mass % in this case, and making manganese and/or magnesium contain in the range of the total content 0.5 to 4 mass %.

(16) Moreover, as for the coating weight of the phosphoric-acid zinc compound coat whose weight is the 1st, it is desirable that it is the range of 0.2 to 2.5 g/m². Coating weight is 0.2 to 2.5 g/m². In the following, coating adhesion and corrosion resistance are inferior, and it is 2.5 g/m². If it exceeds, lubricity not only also deteriorates, but powdering at the time of sliding increases and it is inferior to spot welding nature, the more desirable coating weight range from a viewpoint of lubricity, coating adhesion, corrosion resistance, and weldability -- 0.5 to 2.0 g/m² it is most -- desirable -- 0.7 to 1.5 g/m² it is.

(17) As a phosphoric-acid zinc approach of reaction type processing, spreading mold processing, and electrolytic type processing.

(18) As reaction type processing, after performing cleaning, rinsing, and surface control processing, for example to a plating steel plate, it can form by making contact and drying [once] with phosphoric-acid ion, nitrate ion, and zinc ion in the processing liquid which added with (1) and (2) if needed in the water solution which uses as a principal component at least sort chosen from nickel ion, manganese ion, and magnesium ion.

(19) (1) Apply at least to one side of a plating steel plate the phosphoric-acid zinc processing liquid which uses as a principal component at least one sort which is chosen from the at least sort (2) peroxide chosen from iron ion, cobalt ion, and cerium ion, fluoride ion, ** fluoride ion, and nitrate ion, and which is chosen from nickel ion, manganese ion, and magnesium ion with phosphoric-acid ion, nitrate ion, and zinc ion at least as kind spreading mold processing. The method of application is arbitrary, and after applying it by the roll coater method and also using it with dip coating or a spray method, it can also adjust coverage by the Ayr knife method or the roll extracting method. After applying phosphoric-acid zinc processing liquid to a plating steel plate front face, a phosphoric-acid zinc coat can be formed by drying using a dryer, an infrared furnace, a high-frequency induction-heating furnace, and an infrared furnace. The drying temperature in the case of making a coat form by spreading mold processing has desirable 100 degrees C at attainment board temperature, if drying temperature is lower than 70 degrees C, desiccation of a coat is inadequate, and when the organic system coat of not only phosphoric-acid zinc coat and coating adhesion but the 2nd layer is formed, the adhesion of a paint film will arise. Moreover, when attainment board temperature exceeds 450 degrees C, the effectiveness beyond it is not acquired, but it becomes easy to produce the coat of a paint film, and it is not only non-economy, but is inferior to corrosion resistance. -300 degrees C of more desirable baking temperature are 120 to 170 degrees C still more preferably from such a viewpoint.

(20) Next, the organic system coat formed in the upper layer of a phosphoric-acid zinc coat is formed. In this invention, the organic system coat formed in the upper part of the above-mentioned phosphoric-acid zinc coat uses as a principal component the epoxy system resin in mixed the polyfunctional polyisocyanate compound which has at least two isocyanate groups in 1 molecule at a specific rate to the base resin which added at least one basic nitrogen compound and the at least two 1st class hydroxyl groups to the end of an epoxy resin. Good coating adhesion and corrosion resistance will not be acquired without by using this epoxy system resin. (21) What made the subject the condensate to which the condensation reaction of bisphenol A and the epichlorohydrin was carried out as an epoxy resin used for an organic coat is desirable enough there are some which consist only of aliphatic series structure like epoxidized oil and polybutadiene or allylate group structure, for example as an epoxy resin, in order to improve the outstanding corrosion resistance, it is desirable to use the epoxy resin which made above-mentioned condensate the subject. As an epoxy resin, Epicoat 828, 1001, 1004, 1007, 1010, 1012 (all are shell chemistry company make) etc. can be used, for example. Especially epoxy resin has a with a number average molecular weight of 1500 or more desirable thing.

when it needs hardening at low temperature. In addition, above-mentioned Epicoat can mix and use independent or a different thing of a class.

(22) In order to form the base resin in this invention and to introduce a basic nitrogen atom and the 1st class hydroxyl group into an epoxy resin, the approach of making alkanolamines and/or alkyl alkanolamine add to the oxazone radical of an epoxy resin can be taken. There are monoethanolamine, diethanolamine, dimethylamino ethanol, mono-*tert*-butylamine, dipropylamine, diisobutylamine, etc. for example, and independent [in these amines] as these amines, -- or it can be mixed and used.

(23) The aim using the above base resin is in the following points. That is, the outstanding adhesion with the cation electrodeposition paint usually used as an object for automobile car-body rust proofing is expectable by using first the epoxy resin which turns into base resin from the condensation reaction of bisphenol A and epichlorohydrin. Moreover, by introducing at least one basic nitrogen atom and the at least two 1st class hydroxyl groups into the end of an epoxy resin as resin structure (1). The coat destruction by the alkali generated at the time of cation electrodeposition is prevented. Stabilize adhesion with substrate phosphoric-acid zinc and a cation electrodeposition paint film, and the (2) 1st class hydroxyl group and a selected organic solvent presentation which is mentioned later raise low-temperature reactivity with a cross linking agent (isocyanate). (3) The coat of the structure of cross linkage precise enough is further obtained by introducing a hydroxyl group two mols or more into epoxy resin 1 molecule. Bridge formation sufficient in two mols or less is not acquired.

(24) Moreover, you may denaturize an epoxy resin with other compounds partially as other approaches. However, it is required in epoxy resin 1 molecule to make the 1st class hydroxyl group an average of two mols or more contain in this case. There is the following in the approach of denaturing an epoxy resin partially, for example.

(25) (1) Esterification by monocarboxylic acid (as monocarboxylic acid, it is aromatic series monocarboxylic acid [such as a low-molecular aliphatic series monocarboxylic acid, benzoic acid], such as saturation, such as palm oil fatty acid, a soybean-oil fatty acid, and a castor oil fatty acid, or an unsaturated fatty acid, acetic acid, a propanoic acid, and butanoic acid, etc., for example)

(2) Denaturation by aliphatic series or aromatic amine (as aliphatic series or aromatic amine, they are aromatic amines [such as a fatty animal amine], such as monomethylamine, dimethylamine, a methoxyethyl amine, diethylamine, and isopropylamine, etc.)

(3) Denaturation by oxy acid (as oxy acid, they are a lactic acid, a gamma-oxy-propionic acid, etc.)

(26) In addition, although there is also the denaturation approach by dicarboxylic acid (for example, an adipic acid, a ZEPACRYL acid, etc.), it cannot be said that this approach is suitable to obtain the coat of this invention from the reasons of that an epoxy resin carries out macromolecule quantification too much beyond the need, that a reaction control top is difficult for controlling molecular weight distribution uniformly further, corrosion resistance improvement not being accepted.

(27) [0047] It is suitable for the hardening approach of the organic coat of this invention to consider as the unetherized reaction between the hydroxyl group in base resin and the isocyanate radical in the polyisocyanate which is a curing agent. In order to save the coating constituent before coat formation at stability, it is necessary to protect the isocyanate of a curing agent. As the protection approach of isocyanate, a protective group --s at the time of heat-treatment, and the protection approach which an isocyanate radical reproduces can be adapted.

(28) [0048] As a polyisocyanate compound used for this invention. The aliphatic series which has at least two isocyanate radicals in 1 molecule from a viewpoint of corrosion-resistant improvement. An aliphatic group (heterocyclic is included), an aromatic series isocyanate compound, or the compound that made those compounds react to polyhydric alcohol and a partial target.

Compounds, such as a view 1st type addition product of those compounds or an isocyanuric ring type addition product, etc. can be mentioned. Specifically (a) *m*- or *p*-phenylene diisocyanate, 2,4- and 4,4'-diphenylene diisocyanate, Or *p*-xylylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, Dimer acid diisocyanate, isophorone diisocyanate, and (b) A triphenylmethane color --4, 4', 4'-tri-

isocyanate, 1, 3, 5-tri-isocyanate benzene, 2 and 4, 5-tri-isocyanate toluene. The polyisocyanate compound which has three or more isocyanate radicals, such as 4 and 4'-dimethyl-2,2',5,5'-tetra-isocyanate, (6) --- independent or mixing of the compound of above (a), and polyhydric alcohol (ethylene glycol --- Dihydric alcohol, such as ethylene glycol, Tetra-valent alcoholic sorbitol, such as trihydric alcohol, pentaerythritol, etc.) as a glycerol and trimethylol propane. The compound to which at least two isocyanate radicals remain in 1 molecule with a reactant with 8 or alcohol, such as dipentaerythritol, etc., hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate. There are view in type addition reactions, such as toluene diisocyanate, xylenediisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate), an isocyanate ring type addition product, etc. [19]. That is, with the mono-isocyanate compound which has one isocyanate radical, sufficient resistant resistance cannot be given into 1 molecule. The bottom of severe corrosive environment with which iron rust coexists in corrosive environment especially, or organic coating weight is 0.6 g/m². Under the following low coating weight. The barrier nature of the resin or organic coat contributes to control of corrosion greatly especially in that case. The extending corrosion resistance can be more preferably given by using the polyfunctional polyisocyanate compound which has at least three isocyanate radicals in 1 molecule, and the functional poly isocyanate compound which has four or more isocyanate radicals [six or] still more preferably.

[10] As a polyfunctional poly isocyanate compound which has at least three isocyanate groups in such 1 molecule, compounds, such as compounds to which the compound which has one or more isocyanate radicals, and the isocyanate compound which has at least two isocyanate radicals were made to react with polyhydric alcohol or these view let type addition products, and an isocyanuric ring type addition product, are in 1 molecule. For example, a hexamethylene color -4, 4', 4''-tri-isocyanate, 1, 3, 5-tri-isocyanate benzene, 2 and 4, 6-pyrimethine toluene. The poly isocyanate compound which has three or more isocyanate radicals, such as 4 and 4'-dimethyl phenylmethane -2, 2', 2, and 5'-tetra-isocyanate, ethylene glycol, polyethylene glycol, 1, 4-butylen glycol, a polyalkylene glycol. The addition product to which the isocyanate compound of an amount with which an isocyanate radical serves as an excessive to the hydroxyl group of polyols, such as trimethylol propane and hexam triol, is made to react; Hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, tolylene diisocyanate, there are view let type addition products, such as 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 4,4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate), an isocyanuric ring type addition product, etc.

[7] in the addition product to which the poly isocyanate compound of an amount with which isocyanate radical serves as an excessive amount to the hydroxyl group of the above-mentioned polyol is made to come to react as this poly isocyanate compound in the poly isocyanate compound list which has the three or more above-mentioned isocyanate radicals, 1, 4-tetramethylene di-isocyanate, 1, 4-tetramethylene di-isocyanate, dimer acid diisocyanate, aromatic series diisocyanate compounds, such as lysine diisocyanate, isophorone diisocyanate, 1-methylpiperidin-2-yl isocyanate, a methylcyclohexane-2, 4-(or -2, 6-) diisocyanate, cyclohexane ring diisocyanate compound, and xylylene diisocyanate, such as 1 and 3-(or 1, 4-). If the above-mentioned polyol is made to react with the above-mentioned isocyanate compound, such as toluene diisocyanate, m-(or p-) cyclohexane, Aromatic series diisocyanate compounds, such as toluene diisocyanate, m-(or p-) phenylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, and a bis(4-phenylphenyl) sulfone, etc. can be mentioned.

[22] Moreover, the polyfunctional object of hexamethylene di-isocyanate is the most effective corrosion resistance improvement especially also in the polyfunctional poly isocyanate compound (6 organic-functions, poly isocyanate compound) which has at least six isocyanate groups in 1 molecule. In addition, the polyfunctional poly isocyanate compound used by this patent may be the mixture of the conjugate compound with which the number of the isocyanate radicals in 1 molecule differs. Moreover, two or more kinds of the above-mentioned functional poly isocyanate compounds may be used together.

323] As an approach of protecting the isocyanate of a curing agent, since a coat formation is saved at stability as stated previously A protective group (block agent) ----- at the

ultraviolet or heat hardening, and the protection approach which an isocyanate radical reproduces can be adopted. As this protective agent (block agent) for example, there is the following and the isocyanate compound protected by stability under ordinary temperature at least can be obtained by making these one sort or two sorts or more, and said poly isocyanate compounds react

[0054] (1) The mono-ether of aliphatic series monoolcohol (2) ethylene glycol, such as a methanol, ethanol, propanol, and butanol, and/or a diethylene glycol. For example, mono-ether of ethylene glycol, such as methyl, ethyl, propyl (*n*-, *iso*-), and butyl (*n*-, *iso*-, *sec*-). The mono isocyanate compound as oximes curing agents, such as phenols (4) aceto oximes, such as phenol, and methyl ethyl lactate oxime, the base resin (50 weight section (solid content) ... (resin content) ... 5 ~ 80 weight section (solid content) ... 10 ~ 40 weight section (solid content)) becomes out comparatively preferably, and is blends. The loadings of a curing agent become inadequate [under 5 weight sections / the crosslinking density of the formed coat 1], and the corrosion resistance improvement effectiveness is small. On the other hand, if it blends exceeding 80 weight sections, unreacted residual isocyanate will absorb water and corrosion resistance and coating adhesion will deteriorate.

[0095] Furthermore, the alkyl ether-terminated amino resin which makes the univalent alcohol of carbon numbers 1-5 come to react to some or all of a methylol compound that makes formaldehyde come to react to one or more sorts chosen from a melamine, a urea, and tetrahydroxymethane as a cross linking agent may be used together with an isocyanate compound, in order to crosslink the resin. In addition, although resin constructs a bridge enough by the above cross linking agents, in order to increase low-temperature cross-linking further, it is desirable to use a well-known hardening accelerator catalyst. As this hardening accelerator catalyst, there are *N*-ethyl morpholine, a diacid tin DRAU rate, naphthalene-2,6-diol, a stannous chloride, zinc naphthenate, a sulfuric-acid bisphenol, etc., for example. Moreover, resin, such as a well-known acrylic, allyl, and polyester, can also be used together to the above-mentioned resin constituent with an eye on some improvement in physical properties, such as adhesion.

[100%]. Although it is also possible for a low-molecular acid to neutralize the base of the epoxy resin which is base resin, and to use it as moisture powder or a water-soluble constituent, when using it by board temperature as low-temperature desiccation of 250 degrees C or less, and coat material for B4 steel plates which needs very-low-temperature desiccation of 170 degrees C or less especially, as for the coat formation constituent of this invention, it is more desirable to use it as a constituent which did not perform such neutralization action but was made to dissolve in an organic solvent. That is, in moisture powder or a water-soluble constituent, the acid component needed for aqueousizing forms a salt in a coat, and it is easy to absorb moisture in a coat and under a coat under a humid environment, and there is an inclination for corrosion resistance and adhesion to be a little inferior, for the reason of being unable to obtain a coat firm enough on low-temperature desiccation conditions.

[0037] Although one part or two sorts or more of partially aromatic solvents of an organic solvent class usually used in the coating industry can be used as this organic solvent kind, as for the alcoholable solvent of a light-boiling point, for that purpose, avoiding is desirable. In this, it is preferable to use ethylene glycol, dimethyl ether, and C5. The alcohols which have the above 1st class hydroxyl group are mentioned. Such a solvent checks the hardening reaction of a cast. As a solvent recommended, a hydrocarbon system, a ketone system, an ester system, and an ethers solvent are mentioned, and it is low-molecular [$C/4$]. The alcohols which have the hydroxyl group of the following alcohols or the 2nd class, and the 3rd class are also suitable.

[D368] In this invention, into an organic system coat, a rust-proofing additive or a solid lubricant can be combined if needed, or both sizes can also be used together and blended. Especially a combination of a rust-proofing additive is effective when the outstanding corrosion resistance is needed. As a suitable rust-proofing additive for use of this invention, a silica, phosphate, molybdate, molybdo-phosphate (for example, molybdo-phosphoric acid aluminum etc.), an organic phosphorus acid and its salt (for example, phytic acid, phosphonic acid and these metal salts, an alkali-metal salt, an alkaline earth metal salt), organic inhibitor (for example, a hydrazone derivative, thiol compounds), etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

2] It is more suitable to use also in these at least one sort chosen from a silica and plate. As a silica which can be used by this invention, it is a dry type silica (for example, AEROSIL R805 grade made from Japanese Aerosil, the ORGANO silica sol 130 AEROSIL, example) 200, AEROSIL 300, AEROSIL 380 AEROSIL R972, AEROSIL R811, AEROSIL MA-OT, Iisan Chemical Industries, Ltd., IFA-ST, NBA-ST, ISA-ST, EQ-ST, XBA-ST, ETO-ST, CO-ST, etc., A sedimentation method wet silica (for example, T-32 (S) by Tokuyama Soda Ltd., K-41, F-60 grade). The gel method wet silicas (for example, Syloid 244 made from Fuji ISOM, Syloid 180, Syloid 72, Syloid 65, SHIEDEX, etc.) etc. can be mentioned. Especially, it is suitable to use a dry type silica from a corrosion resistance viewpoint.

3] Moreover, in this invention, the silica which carried out the ion exchange of the silica as approach of raising the corrosion prevention effectiveness of a silica further by the cations example, calcium, zinc, cobalt, lead, strontium, a lithium, barium, manganese, etc.) which have cation depressant action can be used. By carrying out the ion exchange to a proton and being tied from a silica into corrosive environment, these cations form a stable corrosion product surface of metal, and are considered to control corrosion. Especially, the calcium exchange which carried out the ion exchange by calcium is the most desirable from a corrosion resistance viewpoint.

4] Specific surface area of a silica is [the thing of the range of 20-1000m² / g (BET method)] desirable. The workability at the time of the thixotropy nature of the ing constituent which added the silica when the corrosion resistance improvement effectiveness was scarce and exceeded 1000m² / g by under 20m² / g becoming strong, and 2] Moreover, the phosphate which can be used by this invention should not be limited to never [frame / of phosphoric acid ion / or condensation] etc., any of normal salt, 2

agen salt, 1 hydrogen salt, or phosphate shall be sufficient as it, and normal salt shall contain added phosphates, such as a polyphosphate besides an orthophosphate, further (for nple, phosphoric acid zinc, calcium phosphate, phosphoric acid 2 hydrogen aluminum, phosphoric acid zinc, etc.). As being chosen from the phosphate of zinc, calcium, and aluminum in these, one sort can be more suitably used as it is low. Moreover, the especially excellent corrosion resistance can be acquired by using together and blending the above-mentioned silica phosphate.

5] In this invention, the further excellent lubricity can be given by combining a solid lubricant an organic coat.

6] As a solid lubricant which can be used by this invention, the following is mentioned, for nple,

7] (1) Polyethylene wax and paraffin wax: for example, polyethylene wax, The (2) fluororesin em wax: (Poi polytetrafluoroethylene resin etc.), for example, poly fluoro ethylene resin, as synthetic paraffin, native paraffin, micro wax, and a chlorinated hydrocarbon, (3) fatty amide system compounds, such as the Poi polyvinyl fluoride and polyvinylidene fluoride amide system compounds, such as octadecanamide, a palmitic acid amide, (4) for example (4) metal soap, such as stearamide, oleic amide, an ESHRU acid amide, and an hydrogenbisstearamide, ethylene-bis-stearamide, (5) for example polyolefin sulfide, a lanic acid am, and palmitic acid calcium etc, metallic sulfide (S) - for example molybdenum disulfide, a stan disulfide (S), etc., when you, in addition to this, need the outstanding lubricity, such as example, graphite, and graphite fluoride and especially boron nitride it is desirable to use at t one sort chosen from polyethylene wax, Poi polytetrafluoroethylene resin, and boron de. Moreover, the especially excellent lubricity is obtained by using together polyethylene and Poi polytetrafluoroethylene resin

8] As for the mean particle diameter of a solid lubricant, in this invention, it is desirable to sferred to as 0.05-25 micrometers, mean particle diameter is less than 0.05 micrometers --- front face of lubricant --- by concentration, the occupancy area of the lubricant occupied to organic coat outermost layer increases, and coating adhesion is degraded. On the other d, when mean particle diameter exceeds 25 micrometers, predetermined lubricity is not ined from an organic coat according to omission of lubricant, but it is inferior also to

corrosion resistance. For obtaining the especially excellent coating adhesion, corrosion resistance, a wettability, and powdering-proof nature, 1-15 micrometers of mean particle diameter are more desirable, and its 3-10 micrometers are the most desirable for it. [0037] Moreover, lubricity and powdering-proof nature improve further by making still more preferably 100 degrees C ~ 130 degrees C of softening temperatures of polyethylene wax into 110 degrees C ~ 130 degrees C.

[0038] The rust-proofing additive of the content of the lubricant which may be contained in an organic system coat, and/or a rust-proofing additive is the 1 ~ 100 weight section (solid content) to the organic resin (1) 100 weight section (solid content), and, as for a solid lubricant, it is desirable to consider as 1 ~ 30 weight section (solid content) to the organic resin (1) 100 weight section (solid content). If under 1 weight section of the content of a rust-proofing additive exceeds the 100 weight sections to the organic resin (1) 100 weight section rather than it is enough as the corrosion resistance improvement effectiveness, coating adhesion and lubricity will deteriorate. Coating adhesion, lubricity, and loadings especially desirable from a corrosion resistance viewpoint are 20 ~ 70 weight sections desirably to 10 ~ 80 weight section and a nan. On the other hand, if under 1 weight section of the content of a solid lubricant exceeds 50 weight sections to the organic resin (1) 100 weight section rather than it is enough as the lubricative improvement effectiveness, coating adhesion and corrosion resistance will deteriorate. Coating adhesion, lubricity, and loadings especially desirable from a corrosion resistance viewpoint are 15 ~ 35 weight sections desirably to 5 ~ 50 weight section and a nan. [0039] In this invention, it is possible to also make a rust-proofing additive and a solid lubricant use together, and the quality engine performance which was more excellent by making both use together is obtained.

[0040] Moreover, although a rust-proofing additive and/or a solid lubricant serve as organic resin mentioned above with a main component if needed, the organic system coat of this invention is addition, it is alkali and sets, unless it has a bad influence on the quality engine performance organic resin other than the resin mentioned above (for example, acrylic resin and urethane resin ---) Alkyd system resin, fluororesin, acrylic silicone resin, silicone resin, Oxide particles, such as phenyl system resin, melanin system resin, an amino resin, an alumina, and a zirconia, it is also possible to blend one sort, such as the conductive matter, a color pigment, coloring colors (for example, a condensed multi-ring system organic pigment, a pitchbenzene system organic pigment, etc.) (for example, azo dye, azo metal complex dye, etc.), a membrane formation assistant, a dispersibility improver, and a defoaming agent, or two sorts or more.

[0071] The coat coating weight of an organic system coat is 0.05 ~ 1.5 g/m². Carrying out is desirable. Coat coating weight is 0.05 g/m². In the following, corrosion resistance and lubricity are inferior, and it is 1.5 g/m². If it exceeds, weldability will deteriorate, coating weight especially desirable from a viewpoint of lubricity, corrosion resistance, color adhesion, and weldability --- 0.2 ~ 1.0 g/m² it is --- further --- desirable --- 0.3 ~ 0.7 g/m² it is ---.

[0072] The formation approach of the organic system coat of this invention forms a coat by making the front face of at least one side of a steel plate in which the above-mentioned phosphoric acid zinc coat was formed apply and dry the color constituent which uses a rust-proofing additive and/or lubricant as a principal component if needed [said / organic resin and if needed]. In addition, before applying a coating constituent, it is possible to pretreat rinsing, desiccation, etc. at arbitration to the steel plate with which the phosphoric acid zinc coat was formed. The approach of applying a color constituent to a steel plate is arbitrary. Usually, although applied by the roll coater method, after applying with dip coating or a spray method, it is also possible to adjust coverage by the Air knife method or the roll extracting method.

Moreover, desiccation after applying a coating constituent can be performed using a dryer, an air-heating furnace, a high-frequency induction-heating furnace, and an infrared furnace. [0073] 50-250 degrees C of drying temperature are desirable at attainment board temperature. If drying temperature is lower than 50 degrees C, desiccation of a coat will be inadequate and annealing will be produced in a coat, and it becomes that in which the coat was damaged and coating adhesion, corrosion resistance, and lubricity were inferior at the time of the roll touch after desiccation. On the other hand, if attainment board temperature exceeds 250 degrees C,

effectiveness beyond it will not be acquired but it will become disadvantageous in respect of manufacturing cost. 80-200 degrees C of more desirable baking temperature are 100-170 degrees C still more desirably from such a viewpoint.

4) This invention contains the steel plate which has coat structure which was described on both sides or one side. Therefore, as a mode of this invention, there is the following example.

3) (1) One side -- A steel plate surface + phosphoric-acid zinc compound coat + organic enamel coat, one side -- Steel plate surface + phosphoric-acid zinc compound coat (2) one side steel plate surface + phosphoric-acid zinc compound coat + organic system coat, One side steel plate surface (3) both sides -- In a steel plate surface + phosphoric-acid zinc compound coat + organic system coat and this invention, a slushing oil layer can also be prepared in the case of an organic system coat layer as the 3rd layer at the upper layer. As this slushing oil, the oil slushing oil and washing slushing oil which made the main constituents a rust-resistor (for example, oil solubility surfactant), a petroleum system basis (for example, mineral oil, bent), an oil film regulator (for example, mineral oil, a crystalline substance, as tone matter), antioxidant (for example, phenolic antioxidant), and lubricant (for example, extreme pressure lubrication slushing oil, etc.) are mentioned. As usual slushing oil lubricating oil solidifying oil, viscosity slushing oil, etc. which made the basis the fingerprint-removal liquid slushing oil such made the petroleum solvent dissolve and decompose a basis, solvent dilution mold slushing oil, the PETORO Isotam, and the wax are mentioned.

2) As coating weight of the slushing oil film, it is 0.01 ~ 10 g/m². Carrying out is desirable. Coating weight is 0.01 g/m². For the effectiveness of having made slushing oil adhering in the way, it is not obtained but coating weight is 10 g/m². If it exceeds, degreasing will become and it will take to coating adhesion. It is coating weight in order to acquire more excellent adhesion resistance and coating adhesion 0.5 ~ 3 g/m². Carrying out is more desirable.

7) In addition, the surface treated steel sheet of this invention is applicable not only to an automobile and a household electric-appliances application but the application of building materials etc.

6) [Example] 0.7mm of board thickness and surface roughness (Ra) 1.0 micrometer cold rolled sheet were used, zinc system plating was performed to this, and the plating steel plate was used.

9) It contacts [after performing alkaline degreasing and rinsing, and surface control processing] this plating steel plate in phosphoric-acid zinc processing liquid and dried [rinsed 1 and the phosphoric-acid zinc processing steel plate was created. Subsequently, after 10 without having applied the coating constituent by the roll coater and rinsing it to this phosphoric-acid zinc processing steel plate, slushing oil or treated oil was applied. Thus, about obtained surface treated steel sheet, each trial of lubricity, powdering-proof nature, adhesion resistance, coating adhesion, and weldability was performed. Comparative conditions are shown below.

10) (1) The plating kind and plating coating weight of the zinc system plating steel plate used in this example are shown in Table 2.

11) (2) After performing cleaning and rinsing to the phosphoric-acid zinc compound slushing above and a plating steel plate and making a front face into clarification, the drug presentation of surface control liquid and phosphoric-acid zinc processing liquid, degreasing temperature, and the processing time was adjusted, and the phosphoric-acid zinc processing steel plate shown in Table 3 where coating weight differs from a coat presentation created.

12) An example of the manufacture approach of a phosphoric-acid zinc processing steel plate shown below.

13) To the [phosphoric-acid zinc compound covering steel plate 1] cleaning (FOL4480 (Nihon Parkerizing Co., Ltd. make), 18g / 45 degrees C, 120-second spray) and the plating steel plate of Table 2 which subsequently rinsed (20 seconds spray), it was immersed in the phosphoric-acid zinc processing liquid 1 shown in the table 3 cited below which carried out the

temperature up to 50 degrees C for 10 seconds, rinsing and desiccation were performed, and the phosphoric-acid zinc compound covering steel plate 1 was created to it.

[0084] the [phosphoric-acid zinc compound covering steel plate 2] cleaning (FOL4480 (Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) ---) 18g / 45 degrees C, 1 and a 120-second spray --- subsequently --- rinsing (for 20 seconds) the plating steel plate (3 of Table 2) which gave the spray --- surface control processing (see PAREN 2 (Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) ---) 1.5g [1. / a room temperature, and after carrying out a spray for 2 seconds, it was immersed in the phosphate processing liquid 2 shown in the table 1 cited below which carried out the temperature up to 45 degrees C for 1 second, rinsing and desiccation were performed, and the phosphoric-acid zinc compound covering steel plate 2 was created.

[0085] [phosphoric-acid zinc compound covering steel plate 3] (C of Table 2) was used instead of (B of Table 2) as a plating steel plate of said phosphoric-acid zinc compound covering steel plate 2, and the same processing as the phosphoric-acid zinc compound covering steel plate 2 was performed except making immersion time amount to phosphoric-acid zinc processing liquid 2 into 4 seconds.

[0086] the [phosphoric-acid zinc compound covering steel plate 5] cleaning (FOL4480 (Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) ---) 18g / 45 degrees C, 1, and a 120-second spray --- subsequently --- rinsing (for 20 seconds) To the plating steel plate (B of Table 2) which gave the spray, it is surface control processing (it pre-PAREN-2 (Nihon Parkerizing Co., Ltd. make), 1.5g [1. / a room temperature, and after carrying out a spray for 2 seconds, spray processing was carried out for 4 seconds with the phosphate processing liquid 3 shown in the table 1 cited below which carried out the temperature up to 50 degrees C, rinsing and desiccation were performed, and the phosphoric-acid zinc compound covering steel plate 5 was created.

[0087] [Table 1]

	リン酸処理液組成 (g / ml)								温度 (度C)	時間 (分)
	Zn	H ₂	H ₃	PO ₄	NO ₃	P	濃度 (ppm)	濃度 (ppm)		
リン酸処理液 1	0.6	3	0.4	-	0.3	10	7	2	0.5	17
リン酸処理液 2	1	0.5	0.5	-	-	20	3	1.5	0.5	21
リン酸処理液 3	1.4	3.2	-	0.7	-	15.5	10	0.5	-	16

[0088] (3) The organic resin (1) used for the organic coat and a (base resin + curing agent) are shown in the coating constituent (3-1) organic resin table 4. In addition, the base resin A and B shown in this table and curing agent a-e (poly isocyanate compound) were created by the approach shown below.

[0089] [Base resin]

(1) 57g [of polymeric acid] (reagent) and xylene 30g was added to Epicoat 1004 (epoxy resin made from Shell Chemistry; molecular weight 1800 [about 1] 1500g, and it was made to react to the reactor which is attached in a reflux condenser, churning equipment, a thermometer, and nitrogen gas blowing-in equipment at 170 degrees C. Then, the xylene was removed under reduced pressure and reaction intermediate [A] was obtained.

[0090] (1) After adding Epicoat 1009 (epoxy resin made from Shell Chemistry; molecular weight 3750 [about 1] 1800g (0.5 mole), and 1000g of mixed solvents of methyl isobutyl ketone / Xylene = 1 / 1 (weight ratio) to the reactor which is attached in churning equipment, a reflux condenser, a thermometer, and liquid dropping equipment, churning heating was carried out and it dissolved in homogeneity under the boiling point of a solvent. Then, it cooled to 70 degrees C, and for 30

ites was required and 45 (n-propanol) amine 70g isolated preparatively to liquid dropping agent was dropped. In the meantime, reaction temperature was held at 70 degrees C. It held 20 degrees C after dropping termination for 2 hours, and the reaction was completed. Let the active principle of Resin A. The active principle of Resin A is 60%.

4) (31) [Reaction intermediate A] 1650g and styrene 1000g obtained by (1) to the same for as the above (31) were mixed, and it heated at 100 degrees C, and this took vanadine 85g and monothanolamine 30g isolated preparatively to liquid dropping agent for 30 minutes, and it was dropped at it. It held at 120 degrees C after that for 2 z, and the reaction was completed. Let the acquired resultant be Resin B. The active zole of Resin B was 63%.

2) [Curing agent]

i organic-functions isocyanate (curing agent a)

r ***[ing] the isophorone diisocyanate 222 weight section and the methyl-isobutyl-ketone right section in the reaction container which is attached in the thermometer, the stirrer, and reflux condenser with a dropping funnel and dissolving in homogeneity. 2 hours was required dropped into the isocyanate solution of the churning condition which held the methyl ethyl ne oxime 87 weight section at 70 degrees C from said dropping funnel. Then, the surfactant weight section was added, the temperature up was carried out to 120 degrees C, and it was e to react at 120 degrees C. Then, IR measurement of this reactant was carried out. It asked that there was no absorption by the isocyanate radical of 2250-2270cm⁻¹, the butyl-solve 50.4 weight section was added, and the curing agent a was obtained. The active zole of this curing agent a was 80%.

3) (32) 4 organic-functions isocyanate (curing agent b)

r ***[ing] the isophorone diisocyanate 222 weight section and the methyl-isobutyl-ketone right section in the reaction container which is attached in the thermometer, the stirrer, and reflux condenser with a dropping funnel and dissolving in homogeneity. 2 hours was required dropped into the isocyanate solution of the churning condition which held the methyl ethyl ne oxime 87 weight section at 70 degrees C from said dropping funnel. Then, the surfactant weight section was added, the temperature up was carried out to 120 degrees C, and it was made to react at 120 degrees C. Then, IR measurement of this reactant was ed out, it checked that there was no absorption by the isocyanate radical of 2250-2270cm⁻¹ in butyl-cellosolve 52 weight section was added, and the curing agent b was obtained. The re principle of this curing agent b was 80%.

4) (33) 3 organic-functions isocyanate (curing agent c)

r ***[ing] the duranate TPA-100 (isocyanate ring type of HMDI Asahi Chemical Co., Ltd. e) 550 weight section, and the methyl-isobutyl-ketone 34 weight section in the reaction container which is attached in the thermometer, the stirrer and the reflux condenser with a dropping funnel and dissolving in homogeneity. 2 hours was required and dropped into the yonate solution of the churning condition which held the methyl ethyl ketone oxime 270 pt section at 70 degrees C from said dropping funnel. Then, IR measurement of this reactant carried out, it checked that there was no absorption by the isocyanate radical of 2250-2270cm⁻¹, the butyl-cellosolve 47 weight section was added, and the curing agent c was lined. The active principle of this curing agent c was 90%.

5) (34) 2 organic-functions isocyanate (curing agent d)

70 Na (the MEK oxime block object of IPDI Takeda Chemical Industries, Ltd. make) of enate were used as a curing agent d.
16) (35) Hexamethylene di-isocyanate system 6 organic-functions isocyanate (curing agent e) anate MF-850M (the oxime block object of 6 organic-functions isocyanate of a HMDI ent: Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) which are 6 organic-functions isocyanate pound of a hexamethylene di-isocyanate system were used as a curing agent e.

17) (3-2) The rust-proofing additive used for the rust-proofing additive coating constituent is an in Table 5.

18) (3-3) The solid lubricant used for the lubricant coating constituent is shown in Table 6.

19) (3-4) The coating constituent used by coating constituent this example is shown in Table

7. [0103] (4) The slushing oil used by this example is shown in the slushing oil table 8.

[0101]

[Table 2]

表 2 おつき	
A	溶剤 2 n-d. 30wt% 溶剤 (おつき付量 80 g / m ²)
B	溶剤 2 n-d. 30wt% 溶剤 (おつき付量 80 g / m ²)
C	溶剤 2 n-d. 30wt% 溶剤 (おつき付量 80 g / m ²)
D	溶剤 2 n-d. 30wt% 溶剤 (おつき付量 80 g / m ²)
E	溶剤 2 n-d. 30wt% 溶剤 (おつき付量 80 g / m ²)
F	溶剤 2 n-d. 30wt% 溶剤 (おつき付量 80 g / m ²)
G	溶剤 2 n-d. 30wt% 溶剤 (おつき付量 80 g / m ²)
H	溶剤 2 n-d. 30wt% 溶剤 (おつき付量 80 g / m ²)
I	溶剤 2 n-d. 30wt% 溶剤 (おつき付量 80 g / m ²)

[0102]

[Table 3]

表3 リン酸塩処理含有処理例

めっき 処理例	成膜付着率 (%)	成膜付着率 (%)	成膜付着率 (%)	成膜付着率 (%)
A	1.3	2.6	2.8	-
B	0.7	1.0	2.8	-
C	0.6	0.2	1.0	-
D	1.0	2.0	3.0	-
E	0.0	0.0	-	0.0
F	1.0	2.7	2.0	-
G	1.0	2.8	0.2	-
H	1.0	2.4	3.2	-
I	1.0	2.1	3.2	-
J	1.0	3.0	-	-
K	1.0	-	3.0	-
L	0.7	0.1	0.5	-
M	1.0	2.0	0.8	-
N	1.1	3.0	4.0	-
O	1.1	0.5	5.6	-
P	1.0	3.5	4.0	-
Q	1.1	5.2	4.0	-
R	1.0	-	-	-
S	0.2	1	2.4	-
T	0.0	1	2.7	-
U	1.0	2.8	3.1	-
V	2.0	2.6	3.1	-
W	2.5	2.6	3.1	-
X	3.0	2.9	3.1	-

表2に示す場合の処理例

表4

表4 処理例

No.	基本図	図1	図2	図3	図4	図5	図6	図7	図8	図9	図10	図11	図12	図13	図14	図15	図16	図17	図18	図19	図20	図21	図22	図23	図24	図25	図26	図27	図28	図29	図30	図31	図32	図33	図34	図35	図36	図37	図38	図39	図40	図41	図42	図43	図44	図45	図46	図47	図48	図49	図50	図51	図52	図53	図54	図55	図56	図57	図58	図59	図60	図61	図62	図63	図64	図65	図66	図67	図68	図69	図70	図71	図72	図73	図74	図75	図76	図77	図78	図79	図80	図81	図82	図83	図84	図85	図86	図87	図88	図89	図90	図91	図92	図93	図94	図95	図96	図97	図98	図99	図100	図101	図102	図103	図104	図105	図106	図107	図108	図109	図110	図111	図112	図113	図114	図115	図116	図117	図118	図119	図120	図121	図122	図123	図124	図125	図126	図127	図128	図129	図130	図131	図132	図133	図134	図135	図136	図137	図138	図139	図140	図141	図142	図143	図144	図145	図146	図147	図148	図149	図150	図151	図152	図153	図154	図155	図156	図157	図158	図159	図160	図161	図162	図163	図164	図165	図166	図167	図168	図169	図170	図171	図172	図173	図174	図175	図176	図177	図178	図179	図180	図181	図182	図183	図184	図185	図186	図187	図188	図189	図190	図191	図192	図193	図194	図195	図196	図197	図198	図199	図200	図201	図202	図203	図204	図205	図206	図207	図208	図209	図210	図211	図212	図213	図214	図215	図216	図217	図218	図219	図220	図221	図222	図223	図224	図225	図226	図227	図228	図229	図230	図231	図232	図233	図234	図235	図236	図237	図238	図239	図240	図241	図242	図243	図244	図245	図246	図247	図248	図249	図250	図251	図252	図253	図254	図255	図256	図257	図258	図259	図260	図261	図262	図263	図264	図265	図266	図267	図268	図269	図270	図271	図272	図273	図274	図275	図276	図277	図278	図279	図280	図281	図282	図283	図284	図285	図286	図287	図288	図289	図290	図291	図292	図293	図294	図295	図296	図297	図298	図299	図300	図301	図302	図303	図304	図305	図306	図307	図308	図309	図310	図311	図312	図313	図314	図315	図316	図317	図318	図319	図320	図321	図322	図323	図324	図325	図326	図327	図328	図329	図330	図331	図332	図333	図334	図335	図336	図337	図338	図339	図340	図341	図342	図343	図344	図345	図346	図347	図348	図349	図350	図351	図352	図353	図354	図355	図356	図357	図358	図359	図360	図361	図362	図363	図364	図365	図366	図367	図368	図369	図370	図371	図372	図373	図374	図375	図376	図377	図378	図379	図380	図381	図382	図383	図384	図385	図386	図387	図388	図389	図390	図391	図392	図393	図394	図395	図396	図397	図398	図399	図400	図401	図402	図403	図404	図405	図406	図407	図408	図409	図410	図411	図412	図413	図414	図415	図416	図417	図418	図419	図420	図421	図422	図423	図424	図425	図426	図427	図428	図429	図430	図431	図432	図433	図434	図435	図436	図437	図438	図439	図440	図441	図442	図443	図444	図445	図446	図447	図448	図449	図450	図451	図452	図453	図454	図455	図456	図457	図458	図459	図460	図461	図462	図463	図464	図465	図466	図467	図468	図469	図470	図471	図472	図473	図474	図475	図476	図477	図478	図479	図480	図481	図482	図483	図484	図485	図486	図487	図488	図489	図490	図491	図492	図493	図494	図495	図496	図497	図498	図499	図500	図501	図502	図503	図504	図505	図506	図507	図508	図509	図510	図511	図512	図513	図514	図515	図516	図517	図518	図519	図520	図521	図522	図523	図524	図525	図526	図527	図528	図529	図530	図531	図532	図533	図534	図535	図536	図537	図538	図539	図540	図541	図542	図543	図544	図545	図546	図547	図548	図549	図550	図551	図552	図553	図554	図555	図556	図557	図558	図559	図560	図561	図562	図563	図564	図565	図566	図567	図568	図569	図570	図571	図572	図573	図574	図575	図576	図577	図578	図579	図580	図581	図582	図583	図584	図585	図586	図587	図588	図589	図590	図591	図592	図593	図594	図595	図596	図597	図598	図599	図600	図601	図602	図603	図604	図605	図606	図607	図608	図609	図610	図611	図612	図613	図614	図615	図616	図617	図618	図619	図620	図621	図622	図623	図624	図625	図626	図627	図628	図629	図630	図631	図632	図633	図634	図635	図636	図637	図638	図639	図640	図641	図642	図643	図644	図645	図646	図647	図648	図649	図650	図651	図652	図653	図654	図655	図656	図657	図658	図659	図660	図661	図662	図663	図664	図665	図666	図667	図668	図669	図670	図671	図672	図673	図674	図675	図676	図677	図678	図679	図680	図681	図682	図683	図684	図685	図686	図687	図688	図689	図690	図691	図692	図693	図694	図695	図696	図697	図698	図699	図700	図701	図702	図703	図704	図705	図706	図707	図708	図709	図710	図711	図712	図713	図714	図715	図716	図717	図718	図719	図720	図721	図722	図723	図724	図725	図726	図727	図728	図729	図730	図731	図732	図733	図734	図735	図736	図737	図738	図739	図740	図741	図742	図743	図744	図745	図746	図747	図748	図749	図750	図751	図752	図753	図754	図755	図756	図757	図758	図759	図760	図761	図762	図763	図764	図765	図766	図767	図768	図769	図770	図771	図772	図773	図774	図775	図776	図777	図778	図779	図780	図781	図782	図783	図784	図785	図786	図787	図788	図789	図790	図791	図792	図793	図794	図795	図796	図797	図798	図799	図800	図801	図802	図803	図804	図805	図806	図807	図808	図809	図810	図811	図812	図813	図814	図815	図816	図817	図818	図819	図820	図821	図822	図823	図824	図825	図826	図827	図828	図829	図830	図831	図832	図833	図834	図835	図836	図837	図838	図839	図840	図841	図842	図843	図844	図845	図846	図847	図848	図849	図850	図851	図852	図853	図854	図855	図856	図857	図858	図859	図860	図861	図862	図863	図864	図865	図866	図867	図868	図869	図870	図871	図872	図873	図874	図875	図876	図877	図878	図879	図880	図881	図882	図883	図884	図885	図886	図887	図888	図889	図890	図891	図892	図893	図894	図895	図896	図897	図898	図899	図900	図901	図902	図903	図904	図905	図906	図907	図908	図909	図910	図911	図912	図913	図914	図915	図916	図917	図918	図919	図920	図921	図922	図923	図924	図925	図926	図927	図928	図929	図930	図931	図932	図933	図934	図935	図936	図937	図938	図939	図940	図941	図942	図943	図944	図945	図946	図947	図948	図949	図950	図951	図952	図953	図954	図955	図956	図957	図958	図959	図960	図961	図962	図963	図964	図965	図966	図967	図968	図969	図970	図971	図972	図973	図974	図975	図976	図977	図978	図979	図980	図981	図982	図983	図984	図985	図986	図987	図988	図989	図990	図991	図992	図993	図994	図995	図996	図997	図998	図999	図1000	図1001	図1002	図1003	図1004	図1005	図1006	図1007	図1008	図1009	図1010	図1011	図1012	図1013	図1014	図1015	図1016	図1017	図1018	図1019	図1020	図1021	図1022	図1023	図1024	図1025	図1026	図1027	図1028	図1029	図1030	図1031	図1032	図1033	図1034	図1035	図1036	図1037	図1038	図1039	図1040	図1041	図1042	図1043	図1044	図1045	図1046	図1047	図1048	図1049	図1050	図1051	図1052	図1053	図1054	図1055	図1056	図1057	図1058	図1059	図1060	図1061	図1062	図1063	図1064	図1065	図1066	図1067	図1068	図1069	図1070	図1071	図1072	図1073	図1074	図1075	図1076	図1077	図1078	図1079	図1080	図1081	図1082	図1083	図1084	図1085	図1086	図1087	図1088	図1089	図1090	図1091	図1092	図1093	図1094	図1095	図1096	図1097	図1098	図1099	図1100	図1101	図1102	図1103	図1104	図1105	図1106	図1107	図1108	図1109	図1110	図1111	図1112	図1113	図1114	図1115	図1116	図1117	図1118	図1119	図1120	図1121	図1122	図1123	図1124	図1125	図1126	図1127	図1128	図1129	図1130	図1131	図1132	図1133	図1134	図1135	図1136	図1137	図1138	図1139	図1140	図1141	図1142	図1143	図1144	図1145	図1146	図1147	図1148	図1149	図1150	図1151	図1152	図1153	図1154	図1155	図1156	図1157	図1158	図1159	図1160	図1161	図1162	図1163	図1164	図1165	図1166	図1167	図1168	図1169	図1170	図1171	図1172	図1173	図1174	図1175	図1176	図1177	図1178	図1179	図1180	図1181	図1182	図1183	図1184	図1185	図1186	図1187	図1188	図1189	図1190	図1191	図1192	図1193	図1194	図1195	図1196	図1197	図1198	図1199	図1200	図1201	図1202	図1203	図1204	図1205	図1206	図1207	図1208	図1209	図1210	図1211	図
-----	-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	---

項目	子項目	測定方法	単位	測定値	規格値	判定	備考
物理特性	密度	比重瓶法	g/cm ³	0.85	0.85	○	
	粘度	粘度計法	Pa·s	0.01	0.01	○	
	凝固点	冷却法	℃	-10	-10	○	
	燃点	闭杯法	℃	40	40	○	
化学特性	酸值	滴定法	mg KOH/g	0.5	0.5	○	
	皂化值	滴定法	mg KOH/g	15	15	○	
	总酸值	滴定法	mg KOH/g	15.5	15.5	○	
	总碱值	滴定法	mg KOH/g	0.5	0.5	○	
机械性能	拉伸强度	拉伸试验机	MPa	10	10	○	
	冲击强度	冲击试验机	kJ/m ²	2	2	○	
	硬度	邵氏硬度计	Shore A	80	80	○	
	耐磨性	磨耗试验机	mm ³ /km	100	100	○	

35
74

[illegible]

[Table 13]

図 1	図 2	図 3	図 4	図 5	図 6	図 7	図 8	図 9	図 10	図 11	図 12	図 13	図 14	図 15	図 16	図 17	図 18	図 19	図 20	図 21	図 22	図 23	図 24	図 25	図 26	図 27	図 28	図 29	図 30	図 31	図 32	図 33	図 34	図 35	図 36	図 37	図 38	図 39	図 40	図 41	図 42	図 43	図 44	図 45	図 46	図 47	図 48	図 49	図 50	図 51	図 52	図 53	図 54	図 55	図 56	図 57	図 58	図 59	図 60	図 61	図 62	図 63	図 64	図 65	図 66	図 67	図 68	図 69	図 70	図 71	図 72	図 73	図 74
図 1	図 2	図 3	図 4	図 5	図 6	図 7	図 8	図 9	図 10	図 11	図 12	図 13	図 14	図 15	図 16	図 17	図 18	図 19	図 20	図 21	図 22	図 23	図 24	図 25	図 26	図 27	図 28	図 29	図 30	図 31	図 32	図 33	図 34	図 35	図 36	図 37	図 38	図 39	図 40	図 41	図 42	図 43	図 44	図 45	図 46	図 47	図 48	図 49	図 50	図 51	図 52	図 53	図 54	図 55	図 56	図 57	図 58	図 59	図 60	図 61	図 62	図 63	図 64	図 65	図 66	図 67	図 68	図 69	図 70	図 71	図 72	図 73	図 74

[0124]
[Table 14]

図 1	図 2	図 3	図 4	図 5	図 6	図 7	図 8	図 9	図 10	図 11	図 12	図 13	図 14	図 15	図 16	図 17	図 18	図 19	図 20	図 21	図 22	図 23	図 24	図 25	図 26	図 27	図 28	図 29	図 30	図 31	図 32	図 33	図 34	図 35	図 36	図 37	図 38	図 39	図 40	図 41	図 42	図 43	図 44	図 45	図 46	図 47	図 48	図 49	図 50	図 51	図 52	図 53	図 54	図 55	図 56	図 57	図 58	図 59	図 60	図 61	図 62	図 63	図 64	図 65	図 66	図 67	図 68	図 69	図 70	図 71	図 72	図 73	図 74
図 1	図 2	図 3	図 4	図 5	図 6	図 7	図 8	図 9	図 10	図 11	図 12	図 13	図 14	図 15	図 16	図 17	図 18	図 19	図 20	図 21	図 22	図 23	図 24	図 25	図 26	図 27	図 28	図 29	図 30	図 31	図 32	図 33	図 34	図 35	図 36	図 37	図 38	図 39	図 40	図 41	図 42	図 43	図 44	図 45	図 46	図 47	図 48	図 49	図 50	図 51	図 52	図 53	図 54	図 55	図 56	図 57	図 58	図 59	図 60	図 61	図 62	図 63	図 64	図 65	図 66	図 67	図 68	図 69	図 70	図 71	図 72	図 73	図 74

[0124]
[Table 15]

[illegible]

53 181

[Effect of the Invention] As stated above, since the phosphate compound covering steel plate of this invention shows the outstanding liberty and corrosion resistance and is moreover excellent also in coating adhesion and weldability, it is very useful as the object for automobiles, the object for household electric appliances, and a surface treated steel sheet for building materials.

[Translation over]

